

CA1 EP 53077E01

Canada. EPS. APCD.

Report EPS AP-77-1

STANDARD REFERENCE METHODS FOR SOURCE TESTING:

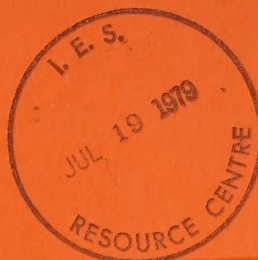
MEASUREMENT OF EMISSIONS OF VINYL CHLORIDE AND POLYVINYL

CHLORIDE MANUFACTURING. 1979.

CA 1 EP53077E01



Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Emissions of Vinyl Chloride from Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride Manufacturing



Earth Sciences Library

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-77-1

Air Pollution Control Directorate
June 1979

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 1C8, Ontario, Canada.

**STANDARD REFERENCE METHODS FOR SOURCE TESTING:
MEASUREMENT OF EMISSIONS OF VINYL CHLORIDE
FROM VINYL CHLORIDE AND POLYVINYL CHLORIDE
MANUFACTURING**

Air Pollution Control Directorate
Environmental Protection Service

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-77-1
June 1979

© Minister of Supply and Services Canada 1979

Cat. No. En42-1/77-1

ISBN 0-662-50399-6

FOREWORD

The methods presented in Report EPS 1-AP-74-1 may be used in conjunction with the sampling and analysis methods presented here to determine vinyl chloride emission levels and rates from vinyl chloride and polyvinyl chloride plants.



Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Toronto

<https://archive.org/details/31761056865405>

TABLE OF CONTENTS

	Page
FOREWORD	i
LIST OF FIGURES	iv
INTRODUCTION AND APPLICATION	1
PART I - SAMPLING	3
Method S-1 Sampling of Process Vents and Stacks in Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride Plants	5
Method S-2 Sampling for the Determination of Reactor Opening Losses from Polyvinyl Chloride Plants	11
Method S-3 Sampling of Polyvinyl Chloride Resins and Resin Slurries in Polyvinyl Chloride Plants	15
PART II - ANALYSIS	17
Method A-1 Analysis for Vinyl Chloride in Gaseous Samples	19
Method A-2 Analysis for Residual Vinyl Chloride in Polyvinyl Chloride Resins and Resin Slurries	26
PART III - CALCULATIONS	35
Method C-1 Calculation of the Corrected Vinyl Chloride Concentration in Process Vents from Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride Plants	37
Method C-2 Calculation of Emission Rates from Process Vents in Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride Plants	39
Method C-3 Calculation of Reactor Opening Losses from Polyvinyl Chloride Plants	41
Method C-4 Calculation of Emissions from Polyvinyl Chloride Plants Downstream from the Stripping Operations	42
BIBLIOGRAPHY	44

LIST OF FIGURES

Figure		Page
S-1-1	SAMPLING TRAIN FOR VINYL CHLORIDE EMISSIONS	9
S-1-2	SAMPLING PROCESS VENTS	10
S-2-1	SAMPLING TRAIN FOR MEASURING REACTOR OPENING LOSSES	13
S-2-2	MEASUREMENT OF REACTOR OPENING LOSSES	14
S-3-1	RESIN AND RESIN SLURRY SAMPLES	16
A-1-1	SAMPLE RECOVERY AND ANALYSIS TRAIN	24
A-1-2	SAMPLE ANALYSIS REPORT	25
A-2-1	RESIDUAL VINYL CHLORIDE ANALYSIS REPORT	34

INTRODUCTION AND APPLICATION

The sampling and analysis methods presented in this standard reference method are to be used to determine vinyl chloride emission levels and rates from vinyl chloride and polyvinyl chloride plants.

For the purposes of subsection 4(4) in the Vinyl Chloride National Emission Standards Regulations, the number of samples required and the procedures to be used to determine the quantity or concentration of vinyl chloride emitted into the ambient air are given below.

1. To test compliance with the standard established under subsections 4(1) and 4(3), three separate samples of each process vent shall be taken using Method S-1. Each sample will be analyzed using Method A-1. The vinyl chloride concentration for each sample will be calculated on a dry and undiluted basis according to the procedures established in Method C-1. The arithmetic average of the three vinyl chloride concentrations will determine compliance.
2. For the standard stated in subsection 4(2)(a), compliance will be based on the calculated concentration of emissions for a limited number of reactors in service using procedures specified in Method C-3. If there are three or fewer reactors in the polyvinyl chloride plant, one opening of each reactor is to be sampled using Method S-2. If there are more than three reactors, the number of reactors to be sampled shall be three, plus one for each additional three reactors. Exemption from sampling all reactors, when there are more than three reactors, shall apply only when the same exhausting, purging and preparation procedures are used for all reactors. If different procedures are used, then those reactors with similar procedures shall be grouped and the rules in this paragraph shall apply to each group. Every reactor must comply with the standard.
- 3(i) For the standards stated in subsections 4(2)(b) and (d), where a stripping operation is used to reduce emissions to meet the standard, the residual vinyl chloride in the resin or resin slurry shall be measured to determine the total vinyl chloride emissions downstream from the stripper.

The residual vinyl chloride in the resin or resin slurry shall be determined by three tests done on separate plant operation shifts. Method S-3 is to be

used to take the samples for each test. The samples are analyzed for residual vinyl chloride using Method A-2, and Method C-4.2 is used to calculate the vinyl chloride emissions for each test.

The results from the three tests are averaged to determine the emission rate.

- 3(ii) Where the stripping operation does not sufficiently reduce the emissions to meet the standard and supplementary control measures are applied to emission points downstream from the stripper, the gaseous emissions shall be measured at all emission points downstream from the stripper. The sampling and analytical procedures to be used are those specified in methods S-1 and A-1.

All emission points shall be identified before an emission test, and all points shall be measured simultaneously if possible; if this is not possible, then they should be measured during the same shift. The emissions shall be calculated on the basis of mass emission per unit of production according to the calculations in Method C-4.3. The emissions from all sources following the stripper are to be summed and the total reported for each test. Three tests are required and the results of the three are to be averaged to establish compliance.

4. To test compliance with the standard established under subsection 4(2)(c) the emissions of vinyl chloride following the stripper shall be determined by measuring the residual vinyl chloride in the product resin(s) after milling and classification and by measuring the gaseous emissions at all emission points between the resin stripper and the product storage.

The resins shall be sampled and analyzed using methods S-3 and A-2. Sampling and analytical methods S-1 and A-1 shall be used to measure the gaseous emissions.

All emission points to be sampled shall be identified before an emission test. If possible, these points shall be sampled simultaneously, and if not possible, during the same shift. The product resin samples shall be taken concurrently with the gaseous samples.

The emissions of vinyl chloride shall be calculated using Method C-4.4 and a total emission rate shall be reported for each test. Three tests are required and the results of the three are to be averaged to establish compliance.

PART I - SAMPLING



METHOD S-1 SAMPLING OF PROCESS VENTS AND STACKS IN VINYL CHLORIDE AND POLYVINYL CHLORIDE PLANTS

S-1.1 Scope

This method applies to the sampling of process vents and stacks in vinyl chloride and polyvinyl chloride plants which are a source of vinyl chloride emissions into the atmosphere.

S-1.2 Apparatus

S-1.2.1 Sampling Train. (Figure S-1-1).

S-1.2.2 Probe. A suitable sampling probe may be made of stainless steel, Pyrex glass, Teflon or other inert material which does not absorb vinyl chloride. A glass wool plug shall be placed at the probe inlet to remove particulates from the sample.

S-1.2.3 Sampling Line. The probe shall be connected to the sampling train using the minimum length of Teflon tubing of suitable size.

S-1.2.4 Condenser. A condenser consisting of two glass midgett impingers in an ice bath shall be used if required.

S-1.2.5 Rotameter. A rotameter capable of measuring flows to ± 25 ml/min in a range from 0 to 0.5 litres/min is required.

S-1.2.6 Pump. A portable, battery-operated, intrinsically safe sampling pump is used to fill the sampling bag. The pump shall have both inlet and exhaust ports and a capacity of at least 200 ml/min.

S-1.2.7 Needle Valve. Required to adjust the flow rate.

S-1.2.8 Quick-Connect. A male and a female stainless steel quick-connect, with ball checks, are required to connect the sampling bag to the sampling train and to the sampling recovery loop for analysis.

S-1.2.9 Sampling Bag. The sample shall be collected in a 12-litre minimum capacity Tedlar, or equivalent, sampling bag.

S-1.2.10 Pitot Tube and Manometer. A type-S pitot tube with manometer shall be attached to the probe so that the sampling flow rate can be maintained proportional to the effluent-flow velocity. If the air-flow velocity is less than 3.5 m/s, a low-flow measuring device may be used.

S-1.3 Procedures

S-1.3.1 Sampling Site Selection. Select a sampling site in the process vent or stack at least two diameters downstream and one-half diameter upstream from any flow disturbances such as bend, expansion, contraction or visible flame. For a rectangular cross-section an equivalent diameter shall be defined as twice the product of the length multiplied by the width, divided by the sum of the length and the width. The sampling point is to be at the centroid of the cross-section or near the point of maximum velocity if the velocity profile is atypical.

S-1.3.2 Sampling Continuous Sources. Continuous sources are defined as sources which normally emit process vent gases continuously, whenever the plant is operating, and where the flow rate does not vary significantly.

Before beginning to collect the sample, the velocity profile in the stack should be determined. If the determination of the mass emission rate of vinyl chloride is required, then Method B, EPS 1-AP-74-1 is to be used to measure the vent gases' volumetric flow rate, Q_s .

When incineration is used to control the vinyl chloride emissions, the stack gas composition must also be measured according to Method C, EPS 1-AP-74-1.

Measure the pertinent stack and ambient conditions as required and enter these on Figure S-1-2 before sampling. Repeat these measurements after the sample has been taken.

Assemble the sampling train as in Figure S-1-1 but do not connect the bag. If moisture condensation in the train is expected include the condenser as shown. At the end of the run discard the water collected in the condenser. Ensure that the bag has been leak-checked and purged according to section S-1.5 before use. Ensure that all connections are tight. Place the end of the probe at the sampling point and start the pump with the needle valve adjusted to yield a flow of about 200 ml/min. Purge the train thoroughly, stop the pump and connect the bag. Begin sampling using a sample flow rate of approximately 200 ml/min. The sampling flow rate is thereafter adjusted every 5 minutes, maintaining constant the ratio of the sampling flow rate to the stack gas velocity.

The sampling is to be at least 1 hour in duration and continuous. At the end of the sample period, shut off the pump and disconnect the bag.

The data pertinent to the sample collection are entered on Figure S-1-2 every 5 minutes. The flow rates entered shall be the average flow rates indicated for the half-minute interval preceding the recording period.

A valid sample shall satisfy the following criteria:

- a) the stack gas velocity shall not at any time have deviated by more than $\pm 75\%$ of the average velocity during the sampling period;
- b) the sampling flow rate shall be proportional to the stack gas velocity within 10%.

It is assumed that the vent gas composition, temperature or pressure do not change significantly during the sampling period.

S-1.3.3 Sampling Intermittent Sources. An intermittent source is defined as one which normally only operates when required by the process and thus emits vent gases on an intermittent basis. Such sources are normally part of batch processes that operate in a cyclical manner. Continuous sources in which the flow varies widely within 1 hour and thus cannot satisfy the criteria for sample validity outlined in section S-1.3.2 shall be considered to fall within this section.

The sampling train described in section S-1.3.2 is to be used for the collection of samples from process vent gases emitted from intermittent sources.

Before beginning the sample collection, the velocity of the vent gases is to be measured for 2 or 3 cycles. The maximum stack gas velocity during any 5-minute period is to be noted.

Sampling may begin at any time. The sampling flow rate is to be proportional to the stack gas velocity with a sampling flow rate of 200 ml/min corresponding to the measured maximum stack gas velocity. No sample is drawn if there is no flow in the stack. The stack gas velocity is measured every 2 1/2 minutes and the sampling flow rate adjusted, maintaining constant the ratio of the sampling rate to the stack gas velocity. The pertinent data are entered on Figure S-1-2.

Sampling shall continue for at least 1 hour and until at least 6 litres of sample are collected as measured by the sampling train rotameter. If it is impossible to collect 6 litres within 4 hours under the sampling conditions described herein, or if the process vent operates sporadically or for relatively short periods, the appropriate regulatory agency shall be consulted before any modifications may be made to the sampling procedures.

S-1.4 Sample Storage and Analysis

Sample bags must be kept out of direct sunlight. Analysis is to be done within 24 hours of sample collection using Method A-1.

S-1.5 Sampling Bag Purge and Leak Check

Before each use, make sure the sample bag is purged and leak-free. To purge, alternately fill and evacuate the bag three times with zero air. To leak-check, connect a water manometer and pressurize the bag to 5-10 cm H₂O. Allow to stand for 10 minutes. Any displacement in the water manometer indicates a leak. The leak check may be done during the third purge cycle.

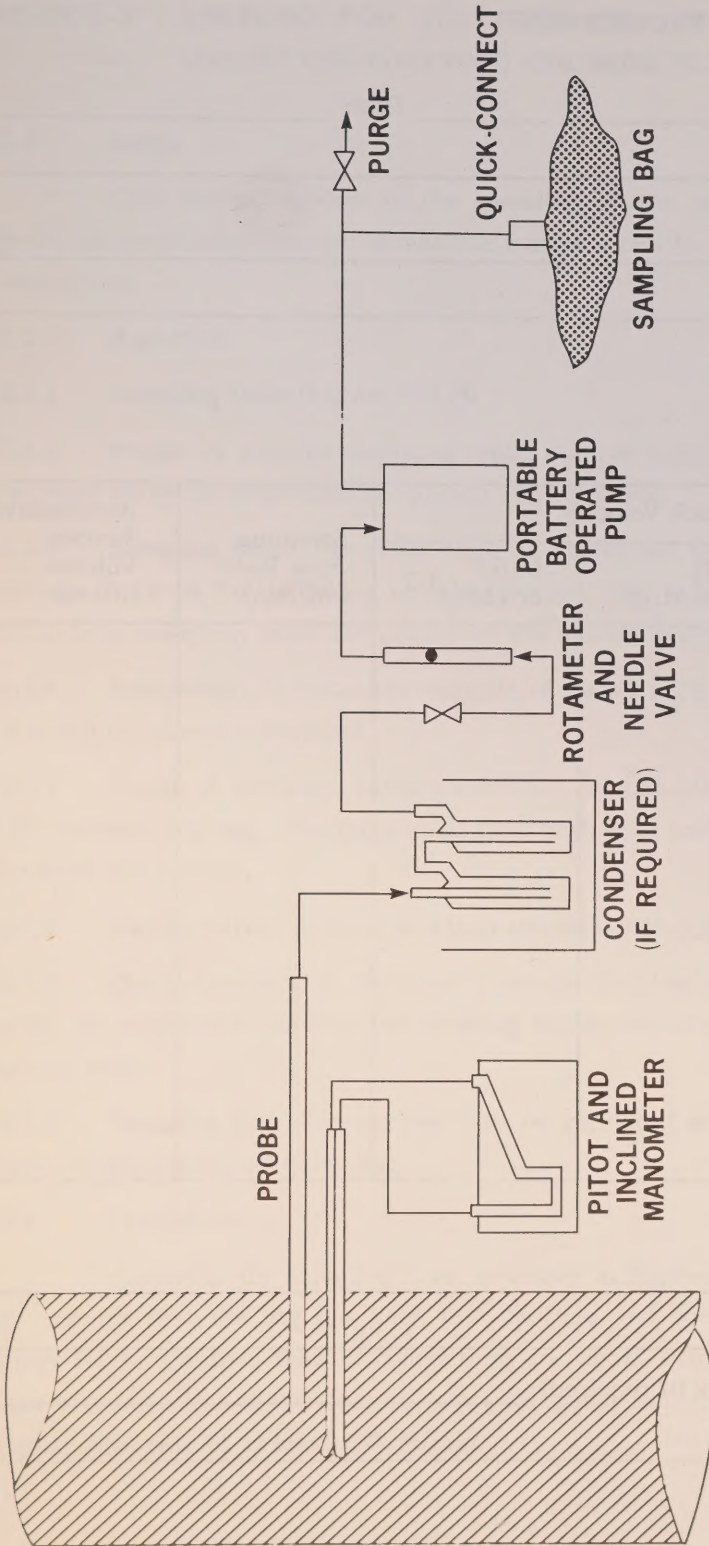


FIGURE S-1-1 SAMPLING TRAIN FOR VINYL CHLORIDE EMISSIONS

FIGURE S-1-2 SAMPLING PROCESS VENTS

Plant _____ Date _____

Sampling Location _____

Sample Number _____

Sample Taken by _____

Local Time	Sampling Time (min)	Stack Velocity		Sampling Flow Rate (ml/min)	Accumulated Sample Volume (litres)
		ΔP_s (cm H ₂ O)	(m/s) or $(\Delta P_s)^{1/2}$		

Stack Temperature _____

Ambient Temperature _____

Percentage of Oxygen in Stack (if required) _____

Special Comments _____

METHOD S-2 SAMPLING FOR THE DETERMINATION OF REACTOR OPENING LOSSES FROM POLYVINYL CHLORIDE PLANTS

S-2.1 Scope

This method applies to the sampling of the gases contained in a polyvinyl chloride polymerization reactor immediately after a reactor has been opened for cleaning or inspection.

S-2.2 Apparatus

S-2.2.1 Sampling Train (Figure S-2-1).

S-2.2.2 Probe. A suitable sampling probe may be made of stainless steel, Teflon or other inert material which does not absorb vinyl chloride.

S-2.2.3 Sampling Line. The probe shall be connected to the sampling train using the minimum length of Teflon tubing of suitable size. The probe and sampling line together shall be long enough to reach the bottom of the reactor being tested.

S-2.2.4 Rotameter. A rotameter capable of measuring flows to ± 25 ml/min in a range of 0 to 0.5 litres/min is required.

S-2.2.5 Pump. A portable, battery-operated, intrinsically safe sampling pump is used to fill the sampling bag. The pump shall have both inlet and exhaust ports and a capacity of at least 200 ml/min.

S-2.2.6 Needle Valve. A valve to adjust the flow rate is required.

S-2.2.7 Quick-Connect. A male and a female stainless steel quick-connect, with ball checks, are required to connect the sampling bag to the sampling train and to the sample recovery loop.

S-2.2.8 Sampling Bag. The sample shall be collected in a 12-litre minimum capacity Tedlar, or equivalent, sampling bag.

S-2.3 Procedures

Assemble the sampling train as shown in Figure S-2-1 but do not connect the bag. Ensure that the bag has been leak-checked and purged before use according to section S-1.5. Confirm that all connections are tight. Place the end of the probe within 30 cm of the bottom of the reactor, start the pump and purge the train thoroughly at a sampling flow rate of at least 200 ml/min.

Stop the pump, connect the bag and begin sampling at a flow rate of at least 200 ml/min.

The sample shall be obtained by sampling for 5 minutes at each of the three following points in the reactor: within 30 cm of the bottom, near the vessel centre and near the vessel top.

Sampling shall be continuous throughout the 15-minute sampling period and shall begin within 10 minutes of the reactor being opened.

Obtain and record the pertinent data and information on Figure S-2-2.

S-2.4 Sample Storage and Analysis

Sample bags must be kept out of direct sunlight. Analysis is to be done within 24 hours of sample collection using Method A-1.

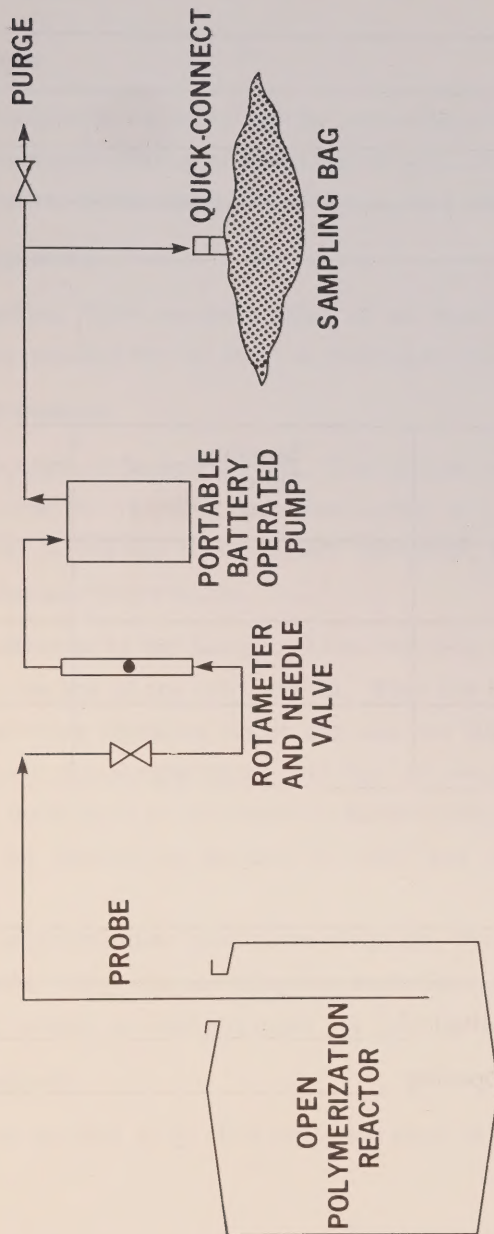


FIGURE S-2-1 SAMPLING TRAIN FOR MEASURING REACTOR OPENING LOSSES

FIGURE S-2-2 MEASUREMENT OF REACTOR OPENING LOSSES

Plant _____

Date _____

Date of Last Opening _____

Sample Number _____

Sample Taken by _____

Local Time	Sampling Probe Location	Sampling Time (min)	Sampling Flow Rate (ml/min)
	Bottom		
	Middle		
	Top		

Time Reactor Opened _____

Reactor Volume (m^3) _____

Weight of Resin Produced Per Batch (kg) _____

Number of Batches Since Previous Opening _____

METHOD S-3 SAMPLING OF POLYVINYL CHLORIDE RESINS AND RESIN SLURRIES IN POLYVINYL CHLORIDE PLANTS

S-3.1 Scope

Procedures are described for obtaining polyvinyl chloride resin or resin slurry samples for the determination of emissions of vinyl chloride into the atmosphere after the stripping operation in the manufacture of polyvinyl chloride.

S-3.2 Apparatus

S-3.2.1 Bottles. Wide-mouth bottles of at least 60-ml capacity with waxed, lined screw caps are required for the resin or resin slurry samples.

S-3.3 Procedures

S-3.3.1 Location of Sampling Point. The resin or resin slurry samples must be obtained immediately after the stripping operation, either at a point in the transfer line from the stripping vessel to storage or subsequent operation, or directly from the stripper before transfer to subsequent operations.

S-3.3.2 Collection of the Sample. Allow the resin or slurry in the sampling line to flow so as to purge the line of any old material. When the line has been purged, place a sample bottle or a sampling container under the tap, and fill to capacity. Immediately cap the bottle or transfer to a sample bottle and cap. If sampling the stripped resin from a batch process, take three separate and distinct samples from the batch. Label each of the three bottles with an identifying number or code and enter the required information on Figure S-3-1.

If sampling after continuous stripping, the three samples must be taken at 20-minute intervals. Purge the sampling line each time. Label each of the three bottles with an identifying number or code and enter the information required on Figure S-3-1.

S-3.4 Analysis

The residual vinyl chloride in the resin is to be analyzed within 24 hours using Method A-2.

FIGURE S-3-1 RESIN AND RESIN SLURRY SAMPLES

Plant	_____
Date	_____
Sampling Location	_____
Samples Taken by	_____
First Sample Number	_____
Local Time	_____
Second Sample Number	_____
Local Time	_____
Third Sample Number	_____
Local Time	_____
Resin Type/Batch Number	_____

PART II - ANALYSIS

METHOD A-1 ANALYSIS FOR VINYL CHLORIDE IN GASEOUS SAMPLES

A-1.1 Principle and Applicability

A sample of gaseous effluent containing vinyl chloride taken in a plastic bag is analyzed for vinyl chloride by gas chromatography using a flame ionization detector.

The method can be used to measure the concentration of vinyl chloride in gaseous samples of effluent streams from vinyl chloride monomer and polyvinyl chloride manufacturing processes.

A-1.2 Range and Sensitivity

The lower detectable limit will vary according to the chromatograph used and the operating conditions. A lower detectable limit of 0.5 ng of vinyl chloride is attainable with a flame ionization detector. The detector is linear in the range 0.5 to >1000 ng. Under the analytical conditions described and using a 1-ml sampling loop, concentrations of vinyl chloride as low as $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.2 ppm) can be detected.

A-1.3 Accuracy and Reproducibility

Using a heated gas sampling valve with a 1-ml loop, analyses of standard mixtures of vinyl chloride in nitrogen or air in the range of 5 to 1000 ppm can be repeated to a coefficient of variation of less than 2%.

Tests carried out under laboratory conditions using standard 20- and 50-ppm vinyl chloride mixtures and the sampling techniques of Methods S-1 and S-2 indicate an expected vinyl chloride recovery of between 90 and 99% from Tedlar bags.

A-1.4 Interferences

Certain volatile hydrocarbons, halogenated hydrocarbons and other organic compounds have elution characteristics similar to vinyl chloride and also give flame ionization detector response. These compounds can cause interferences in the analysis for vinyl chloride. Among the possible interferences, acetaldehyde is the compound most likely to be found in gaseous streams from vinyl chloride sources. In most sources there should not be any interference and the chromatographic separation column specified in this method can be used as described.

If there is reason to believe that another compound is present in the sample and unresolved from vinyl chloride, a secondary column, 2.0 m x 3.2 mm stainless steel packed with 20% SF-96 on Chromosorb P AW 60/80 mesh, may be connected in series with

the Chromosorb 102 column. If resolution of the vinyl chloride peak remains unsatisfactory the vinyl chloride peak should be confirmed by mass spectroscopy or some other absolute analytical technique.

A-1.5 Apparatus

A-1.5.1 Sample Recovery And Analysis (Figure A-1-1).

A-1.5.1.1 Gas chromatograph. A gas chromatograph equipped with an oven, having isothermal temperature control of $\pm 1^{\circ}\text{C}$, flame ionization detector, potentiometric strip chart recorder, automatic integrator and a heated, temperature-controlled, gas sampling valve fitted with a sampling loop of between 1.0 and 5.0 ml shall be used to analyze the gaseous samples.

A-1.5.1.2 Chromatographic column. The separation column shall be of stainless steel, 2.5 m x 3.2 mm OD (outside diameter) packed with 80/100 mesh Chromosorb 102. The column must be conditioned before initial use at 200°C for 24 hours with about 10 ml/min flow of zero nitrogen.

A-1.5.1.3 Gas controls. Gases used by the gas chromatograph (carrier and fuel supplies) shall be reproducibly flow-adjustable by either pressure or flow regulation and monitored by rotameters or other flow-measuring devices.

A-1.5.1.4 Manometer. A manometer (range -200 to +200 mm Hg) accurate to at least 5 mm Hg, is required to monitor the pressure in the sampling loop during sample injection.

A-1.5.1.5 Pump. A leak-free pump with a minimum capacity of 200 ml/min is required to withdraw the sample from the sample bag.

A-1.5.1.6 Rotameter with Flow-Control Valve. A rotameter with a flow-control valve capable of measuring flows in the range of 0 to 1.5 litres/min is required.

A-1.5.1.7 Barometer. A barometer accurate to 5 mm Hg is required to measure the atmospheric pressure.

A-1.6 Reagents

A-1.6.1 Analysis.

A-1.6.1.1 Nitrogen gas. The carrier gas shall be nitrogen, zero grade.

A-1.6.1.2 Hydrogen gas. The detector hydrogen gas shall be zero grade.

A-1.6.1.3 Air. The detector air supply shall be zero grade.

A-1.6.2 Calibration.

A-1.6.2.1 Standard vinyl chloride cylinders. Standard commercial gas mixtures in cylinders shall be used. Recommended concentrations are 10, 50 and 1000 ppm vinyl chloride in UHP nitrogen. The 1000-ppm standard mixture is required when reactor opening samples are to be analyzed. Cylinder concentrations are to be certified by analysis traceable to the National Bureau of Standards (NBS).

A-1.7 Procedure

A-1.7.1 Sample Recovery (Figure A-1-1).

Using a new piece of Teflon tubing, connect the bag to the gas chromatograph sample valve. Plumb the equipment as in Figure A-1-1 so the sample gas passes from the sample valve to the pump, followed by a 0-1500 ml/min rotameter with flow-control valve, and then outside through an exhaust vent or to a charcoal tube.

A-1.7.2 Analysis. Set the column temperature to 150°C, the detector temperature to 275°C and the sample loop temperature to 90°C. When optimal hydrogen and air flow rates have been determined, maintain these flow rates during all chromatographic operations. Using zero nitrogen as the carrier gas, establish a flow rate of approximately 30 ml/min, which should produce the required chromatographic separations. Observe the base line periodically and determine that the noise level has stabilized and that base line drift has ceased.

Since gases are compressible, all analyses using a gas sampling valve must be done at a known or constant pressure. The easiest approach is to analyze at atmospheric pressure by purging the sample line and sample loop, then shutting the sample gas flow and allowing sufficient time for the pressure in the valve to equilibrate at atmospheric pressure before injecting. A low pressure manometer on the sample inlet line of the gas sampling valve should be used to establish the stabilization time required after the flow through the valve is stopped. Injection is done when the pressure has stabilized.

To analyze the gas sample contained in a bag, connect the bag to the inlet of the gas sampling valve with a new piece of Teflon tubing as shown in Figure A-1-1. Rotate the sample valve to withdraw gas from the bag through the loop, the pump, the rotameter with the flow-control valve and out to exhaust or through a charcoal tube.

When sufficient sample has been withdrawn to completely purge the sample loop, interrupt the flow at the pump and allow the pressure in the loop to stabilize to atmospheric pressure. Rotate the sample valve to inject the sample.

Record the injection time (the position of the pen on the chart at the time of sample injection), the sample number, the sample loop temperature, the column temperature, carrier gas flow rate, chart speed and the amplifier gain and the attenuator settings. Also record the barometric pressure. From the recorder chart, select the peak having a retention time corresponding to vinyl chloride. Measure the peak area, A_m , using the automatic integrator. Record A_m and the retention time. Repeat the injection at least twice or until two consecutive vinyl chloride peaks do not vary in area by more than 5%. The average value for these two areas will be used to compute the vinyl chloride concentration in the sample.

A-1.8 Calibration

A-1.8.1 Calibration of the Gas Chromatograph. The gas chromatograph should be calibrated using chromatographic conditions identical to those in Section A-1.7.2. Fill the 12-litre Tedlar bags with the calibration gas mixtures and analyze the calibration gases as described in section A-1.7.2. Ensure that the bags have been well purged. Flush the gas sampling loop with zero nitrogen, equilibrate and then inject a sample of the zero nitrogen. Record the sample loop temperature, the column temperature, the carrier gas flow rate, the chart speed and the amplifier gain and attenuator settings. Record any peaks or detector responses that occur in the absence of vinyl chloride. Maintaining the same instrumental conditions and with the equipment plumbing arranged identically to Figure A-1-1 and Section A-1.7.2, analyze each of the calibration gas mixtures. Select the peak that corresponds to vinyl chloride and record the retention time, the concentrations of vinyl chloride injected, the attenuator and amplifier gain settings, chart speed, peak area, sample loop temperature, column temperature, carrier gas flow rate and sample loop volume. Record the barometric pressure in the laboratory.

Calculate A_c , the peak area measured by the integrator multiplied by the amplifier gain setting. Repeat this operation until two consecutive injections produce integrated area values for the vinyl chloride peak that are within 5%. Plot the peak areas against the concentration of vinyl chloride in the calibration mixtures on linear graph paper. Draw a straight line through the points. Calibrate daily, or before and after each set of bag samples, whichever is more frequent.

A-1.9 Calculations

A-1.9.1 Sample Peak Area Determination. Determine the sample peak area as follows:

$$A_c = A_m A_f \quad (\text{A-1-1})$$

where:

- A_c - the sample peak area
- A_m - the measured peak area
- A_f - the amplifier gain factor

A-1.9.2 Vinyl Chloride Concentrations. From the calibration curve described in Section A-1.8.1 select the vinyl chloride concentration, C_c , that corresponds to the sample peak area, A_c . Calculate C_b as follows:

$$C_b = \frac{C_c P_r T_i}{P_i T_r} \quad (\text{A-1-2})$$

where:

- C_b - the concentration of vinyl chloride in the bag sample, ppm
- C_c - the concentration of vinyl chloride indicated by gas chromatograph, ppm
- P_r - the reference pressure, the laboratory pressure recorded during calibration, mm Hg
- T_i - the sample loop temperature at the time of analysis, °K
- P_i - the laboratory pressure at time of analysis, mm Hg
- T_r - the reference temperature, the sample loop temperature recorded during calibration, °K

A-1.9.3 Analysis Report. For each sample analyzed record the chromatograph operating conditions, calculated concentrations and other pertinent data on Figure A-1-2. Also use Figure A-1-2 to report analysis of calibration mixtures.

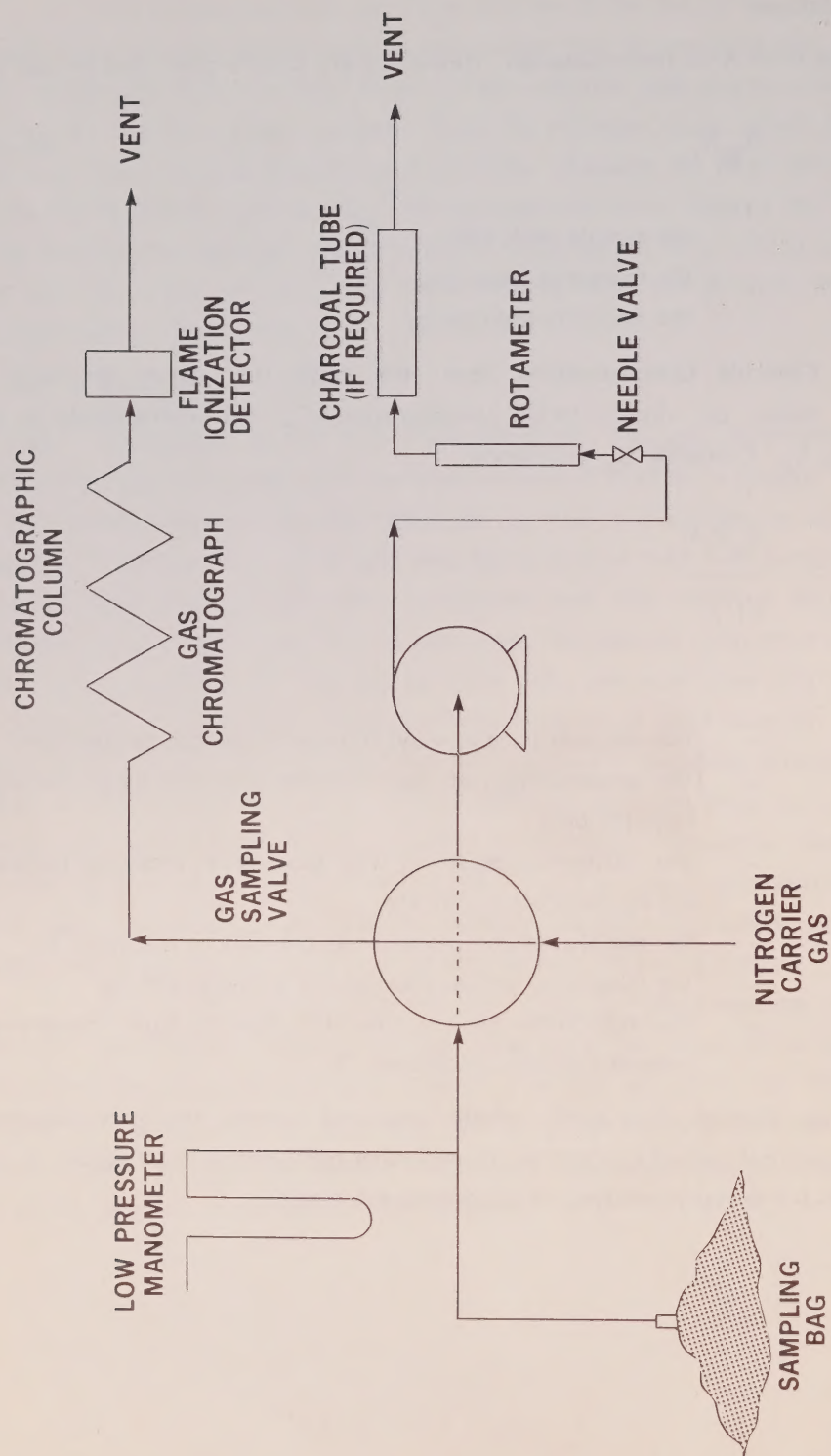


FIGURE A-1-1 SAMPLE RECOVERY AND ANALYSIS TRAIN

FIGURE A-1-2 SAMPLE ANALYSIS REPORT

Sample Number _____

Date _____

Time Analyzed _____

CHROMATOGRAPH OPERATING CONDITIONS:

Oven Temperature _____

Detector Temperature _____

Sampling Valve Temperature _____

Nitrogen Flow _____

Hydrogen Pressure or Flow _____

Air Pressure or Flow _____

Laboratory Pressure _____

Laboratory Temperature _____

SAMPLE INJECTIONS:

<u>Retention Time</u>	<u>Attenuation</u> <u>(A_f)</u>	<u>Area Count</u> <u>(A_m)</u>	<u>Response</u> <u>(A_c)</u>
Injection 1			
Injection 2			
Injection 3			
Injection 4			
Injection 5			

Final two consecutive injections

Average Response (A_c) _____Average Indicated Concentration (C_c) _____Average Sample Concentration (C_b) _____

Analyst _____

METHOD A-2 ANALYSIS FOR RESIDUAL VINYL CHLORIDE IN POLYVINYL CHLORIDE RESINS AND RESIN SLURRIES

A-2.1 Principle and Applicability

The basis for this method relates to the vapour equilibrium established between vinyl chloride, polyvinyl chloride resin, water and air in a closed system. It has been demonstrated that residual vinyl chloride monomer in a polyvinyl chloride resin will equilibrate in a closed vessel quite rapidly, provided that the temperature of the polyvinyl chloride resin is maintained above the glass transition temperature of that specific resin.

This procedure is suitable for determining the residual vinyl chloride monomer content of polyvinyl chloride resins, wet cake, slurry and latex samples. If there is reason to believe that some other hydrocarbon with an identical retention time is present in the sample, then supplemental confirmation of the vinyl chloride peak through an absolute analytical technique, such as mass spectroscopy, should be performed.

A-2.2 Sensitivity

The lower limit of detection of the head space method for vinyl chloride may vary according to the chromatographic conditions and sample weight. Using the method described, residual vinyl chloride monomer may be detected in resins at concentrations of 0.5 ppm by weight dry resin.

A-2.3 Precision and Reproducibility

Seven laboratories have participated in a round robin interlaboratory test of three resin samples having residual vinyl chloride concentrations of 1.6 ppm, 2.1 ppm and 62.6 ppm. The analytical data resulting from this study indicate that the coefficient of variation of the head space technique lies in the range of 2 to 5%.

A-2.4 Safety

Do not release vinyl chloride to the laboratory atmosphere during preparation of standards. Venting or purging with vinyl chloride/air mixtures must be held to a minimum. When venting or purging is required, the vapour must be routed to outside air. Vinyl chloride, even at low ppm levels, must never be vented inside the laboratory. Always handle vinyl chloride or vinyl chloride mixtures under adequate fume hoods. After vials have been analyzed, the pressure within the vial must be vented prior to removal from the instrument turntable. Vials must be vented into an activated charcoal tube using

a hypodermic needle or in a fume hood to prevent release of vinyl chloride into the laboratory atmosphere. The charcoal must be replaced before vinyl chloride breakthrough.

A-2.5 Apparatus

A-2.5.1 Sample Recovery.

A-2.5.1.1 Sample vials. Sample vials complete with rubber septa and aluminum sealing caps are required to hold the sample for analysis. Use Perkin-Elmer part number 105-0118, or equivalent.

A-2.5.1.2 Vial sealer. A hand crimper, Perkin-Elmer part number 105-0106, or equivalent, is required to seal the sample vials.

A-2.5.1.3 Analytical balance. An analytical balance accurate to ± 1 mg is required to weigh the sample vials with and without the sample.

A-2.5.1.4 Syringe, 100- μ l. A 100- μ l syringe is required to inject a small amount of water into the sample vials.

A-2.5.1.5 Pliers for sample opening. A special hand plier, Perkin-Elmer part number 105-0107, or equivalent, is required for opening safely the sample vials after head space analysis.

A-2.5.2 Analysis.

A-2.5.2.1 Head space analyzer. A gas chromatographic head space analyzer, Perkin-Elmer model F-42, part number 105-0006, or equivalent, shall be used to analyze the resin samples for residual vinyl chloride. The head space analyzer shall be equipped, as a minimum, with the following features: single flame ionization detector and amplifier; isothermal detector and injector temperature controls to $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$; automatic head space sampling and injection system; thermostatted sampling turntable with circulatory system for thermostating capable of maintaining the sample bottles at a minimum of $90^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$; carrier and detector gases pressure regulators with gauges for flow control. Non-essential but highly desirable options are dual FID detectors and backflush system.

A-2.5.2.2 Chromatographic column. The separation column shall be of stainless steel, 3.7 m x 3.2 mm OD packed with 0.2% Carbowax 1500 on Carbowax C HT 60/80 mesh. The column must be conditioned before initial use at 125°C for 24 hours with about 10 ml/min flow of zero nitrogen.

A-2.5.2.3 Integrator or recorder. A multi-range single pen recorder is required, as a minimum, to record the detector signal and sample identification code. An automatic computing printer integrator, Perkin-Elmer Model Sigma 10, or equivalent, is much more useful and is recommended for data recording.

A-2.6 Reagents

A-2.6.1 Analysis.

A-2.6.1.1 Nitrogen gas. The carrier shall be nitrogen, zero grade.

A-2.6.1.2 Hydrogen gas. The detector hydrogen gas shall be zero-grade hydrogen.

A-2.6.1.3 Air. The detector air supply shall be zero grade.

A-2.6.2 Calibration.

A-2.6.2.1 Standard vinyl chloride cylinders. Standard commercial gas mixtures in cylinders shall be used. Recommended concentrations are 50, 500, 2000 and 4000 ppm vinyl chloride in nitrogen. Cylinder concentrations are to be certified by analysis traceable to NBS.

A-2.7 Procedure

A-2.7.1 Sample Recovery. It is recommended that two sample vials be prepared for every resin or resin slurry sample being analyzed. The residual vinyl chloride is determined using both vials and the results from measurements are averaged. If the two results differ by more than 10%, the sample should be analyzed again.

A-2.7.1.1 Suspension, bulk and dispersion resins (dry). The weight of the resin used must be between 0.1 and 1.0 g. An exact weight must be obtained (± 0.001 g) for each sample. The sample is weighed approximately in an aluminum dish and transferred to a tared sample vial. The exact sample and vial weight is then obtained and the vial is immediately sealed. Record this value on the data sheet as it is required for calculation of the residual vinyl chloride monomer. In the case of relatively dry resin samples (water content $< 0.3\%$ by weight), 100 μ l of distilled water must be injected into the vial, after sealing and weighing, using a 100- μ l syringe. The sample vial is then placed in the Perkin-Elmer head space analyzer and conditioned for 1 hour at 90°C.

A-2.7.1.2 Suspension and dispersion homopolymer and copolymer resin slurries. Slurry samples of homopolymer suspension resins must be filtered using a small Buchner funnel

with vacuum to yield wet cake. The filtering process must be continued only as long as a steady stream of water is exiting from the funnel. Excessive filtration time could result in some loss of vinyl chloride. Approximately 0.2 g of sample are added to a tared vial. The exact sample weight is then obtained and the vial is immediately sealed. Record this value on the data sheet. The sample is then placed in the Perkin-Elmer head space analyzer and conditioned for 1 hour at 90°C.

Slurry samples of homopolymer dispersion resins or copolymer resins should not be filtered. The sample must be thoroughly mixed. Using a tared vial add 0.3 g (approximately 8 drops) of slurry using a medicine dropper. This should be done immediately after mixing. Obtain the exact sample weight and seal the vial as soon as possible. Record this value on the data sheet. Total sample weight must not exceed 0.50 g. Condition the vial for 2 hours at 90°C in the analyzer.

The total solids of the slurry samples are determined after the samples have been analyzed on the head space analyzer. After analysis, retain the sample vials and, after venting the pressure, carefully remove the cap and seal using the special pliers, and place the vials in an oven maintained at between 100°C and 105°C for 3 hours. The samples must be dried to a constant weight. Reweigh the samples at 1-hour intervals until there is no change in weight. The sample weight on a dry basis is then obtained by subtracting the initial weight of the tared empty vial.

A-2.7.2 Analysis.

A-2.7.2.1 Preparation of the gas chromatograph. Install the chromatographic column and condition overnight at 125°C. Do not connect the exit end of the column to the detector while conditioning.

A-2.7.2.1.1 Flow rate adjustments. Adjust flow rates as follows:

- a) Nitrogen carrier gas. Adjust the regulator on the gas chromatograph to a pressure of at least 3.2 bar. This will prevent double injections due to sample vial blow back.
- b) Burner air supply. Set the regulator on the chromatograph to supply air to the burner at the rate suggested by the manufacturer for optimum detector operation.
- c) Hydrogen supply. Set the regulator on the chromatograph according to the manufacturer's recommendation. Optimize hydrogen flow to yield the most sensitive detector response without extinguishing the flame.

Check the flows with a bubble meter and record them. Note and record the carrier gas pressure.

A-2.7.2.1.2 Temperature adjustments. Set temperatures as follows:

Oven (chromatographic column)	80°C
Dosing line	140°C
Injection block	250°C
Sample turntable, water	90°C, $\pm 0.5^\circ\text{C}$
Detector	275°C

A-2.7.2.1.3 Ignition of flame ionization detector. Ignite the detector according to the manufacturer's instructions.

A-2.7.2.1.4 Amplifier balance. Balance the amplifier according to the manufacturer's instructions.

A-2.7.2.2 Programming the chromatograph. Program the chromatograph as follows:

- a) I - Dosing time: the normal setting is 2 seconds.
- b) A - Analysis time: the normal setting is 8 minutes.

Certain types of samples contain materials with high boiling points, which can cause interference with the vinyl chloride peak on subsequent analyses. In these cases the analysis time must be adjusted to eliminate the interference. An automated backflush system can also be used to solve this problem. If the backflush system is used the analysis time setting "A" can be reduced and the flushing time setting "BF" below increased as required.

- c) BF - Flushing time: the normal setting is 0.2 minutes.
- d) S - Stabilization time: the normal setting is 0.2 minutes.

A-2.7.2.3 Preparation of the sample turntable. The numbered sample bottles should be placed in the corresponding numbered positions in the turntable. Insert samples in the following order:

Positions 1 and 2	-	old 2000 ppm standard for conditioning. These are necessary only after the analyzer has not been used for 24 hours or longer.
Position 3	-	500 ppm standard, freshly prepared.
Position 4	-	500 ppm standard, freshly prepared.
Position 5	-	2000 ppm standard, freshly prepared.
Position 6	-	4000 ppm standard, freshly prepared.

- Position 7 - Sample No. 7 (This is the first sample of the day, but is given as 7 to be consistent with the turntable integrator printout).

After all samples have been positioned, insert the second set of 50, 500, 2000 and 4000 ppm standards. Samples, including standards, must be conditioned in the bath at 90°C for at least 1 hour (not to exceed 5 hours).

A-2.7.2.4 Start chromatograph program. When all samples, including standards, have been conditioned at 90°C for 1 hour, start the analysis program according to the manufacturer's instructions. These instructions must be carefully followed when starting and stopping the program to prevent damage to the dosing assembly.

A-2.8 Calibration

Calibration is to be performed each 8-hour period that the instrument is used. Each day, before running samples, the column should be conditioned by running two of the previous day's 2000 ppm standards.

A-2.8.1 Preparation of Standards. Calibration standards are prepared by filling the vials with the certified vinyl chloride/nitrogen standards, rapidly seating the septum and sealing with the aluminum cap. Use a stainless steel line from the cylinder to the vial. Do not use rubber or Tygon tubing. The sample line from the cylinder must be purged (into the hood) for several minutes before filling the vials. After purging, reduce the flow rate to approximately 500-1000 ml/min. Hold the vial in an inverted position, place the end of the tubing into the vial near the bottom and after 1 minute slowly remove the tubing. Place the septum in the vial as soon as possible to minimize mixing air with the sample. After the standard vials are sealed, inject 100 μ l of distilled water.

A-2.8.2 Preparation of Chromatograph Calibration Curve. Prepare two 50-ppm, two 500-ppm, two 2000-ppm, and two 4000-ppm standard samples. Run the calibration samples in exactly the same manner as regular samples as given in A-2.7.2. Plot A_s , the integrator area count for each standard sample, against C_c , the concentration of vinyl chloride in each standard sample. Draw a straight line through the points.

A-2.9 Calibrations

A-2.9.1 Response Factor. From the calibration curve described in section A-2.8.2 above, select the value of C_c that corresponds to A_s for each sample. Compute the response factor, R_f , for each sample, as follows:

$$R_f = \frac{A_s}{C_c} \quad (A-2-1)$$

A-2.9.2 Residual Vinyl Chloride Monomer Concentration. Calculate C_{rvc} as follows:

$$C_{rvc} = \frac{A_s P_a}{R_f T_l} \left(\frac{M_v V_g}{m_t R} + K T_2 \right) \quad (A-2-2)$$

where:

C_{rvc}	-	concentration of vinyl chloride in the sample, ppm by weight
P_a	-	laboratory atmosphere pressure, mm Hg
T_l	-	room temperature, $^{\circ}K$
M_v	-	molecular weight of vinyl chloride (62.5)
V_g	-	volume of vapour phase (vial volume less sample volume), ml
m_t	-	weight of sample, g, dry basis
R	-	gas constant (6.236×10^4)
K	-	Henry's Law constant for vinyl chloride in PVC at $90^{\circ}C$, $K = 6.52 \times 10^{-6}$
T_2	-	equilibration temperature, $^{\circ}K$

if the following conditions are met:

1. $T_l = 22^{\circ}C (295^{\circ}K)$
2. $T_2 = 90^{\circ}C (363^{\circ}K)$
3. $P_a = 750 \text{ mm Hg}$

$$4. \quad V_g = V_v - \frac{m_t}{1.4} = 23.5 - \frac{m_t}{1.4}$$

where: V_v - vial volume, cc (23.5)
1.4 - density of polyvinyl chloride, g/cm^3

5. Sample contains less than 0.5% water.

Equation A-2-2 can be simplified as follows:

$$C_{\text{rvc}} = \frac{A_s}{R_f} \left(4.197 \times 10^{-3} + \frac{5.988 \times 10^{-2}}{m_t} \right) \quad (\text{A-2-3})$$

Note: Equations A-2-2 and A-2-3 should only be used if the total wet sample volume is less than 0.5 ml. Precise use of these equations with wet samples requires a correction term for the water present. This term is negligible if the water volume is of the order of 1% of the total head space volume.

A-2.9.3 Analysis Report. For each sample analyzed report the chromatograph operating conditions, calculated concentrations and other pertinent data on Figure A-2-1. Also use Figure A-2-1 to report analysis of calibration mixtures.

FIGURE A-2-1 RESIDUAL VINYL CHLORIDE ANALYSIS REPORT

Sample Number _____ Date Analyzed _____

Time Analyzed _____

HEAD SPACE ANALYZER OPERATING CONDITIONS

Temperatures: Oven _____ Sample Turntable _____

Dosing Line _____ Injection Block _____

Detector _____

Gas Flows: Hydrogen Pressure _____ Air Pressure _____

Nitrogen Pressure and Flow Rate _____

Cycle Times: Dosing _____ Flushing _____

Analysis _____ Stabilization _____

Laboratory Pressure _____ Temperature _____

SAMPLE ANALYSIS

Vial 1Vial 2

Sample Vial Tare Weight:

Vial plus sample (moist):

Sample (moist):

Vial plus dried sample:

Sample (dry basis):

Vinyl Chloride in Head Space

(ppm)

Calculated Residual Vinyl

Chloride:

(Equations A-2-2 or A-2-3)

ANALYST _____

PART III - CALCULATIONS

METHOD C-1 CALCULATION OF THE CORRECTED VINYL CHLORIDE CONCENTRATION IN PROCESS VENTS FROM VINYL CHLORIDE AND POLYVINYL CHLORIDE PLANTS

C-1.1 Scope

Calculations are described to correct the measured vinyl chloride concentration in the collected samples to the conditions stated in the emission standards.

C-1.2 Corrected Vinyl Chloride Concentration

Concentrations of vinyl chloride shall be calculated on a dry, undiluted basis. The concentration of vinyl chloride as measured in a sample and reported in method A-1 as C_b must be corrected for water vapour and a final concentration reported as C_f . C_f is to be calculated using equation C-1-1.

$$C_f = \frac{C_b}{(1 - B_{wo})} \quad (C-1-1)$$

where:

- C_f - corrected concentration of vinyl chloride, ppm
- C_b - concentration of vinyl chloride in sample, ppm
- B_{wo} - water vapour content of bag sample as calculated assuming the gas in the bag is saturated at the ambient conditions when sampled. If a condenser was used in the sampling train with ice, then the temperature shall be assumed to be 0°C.

C-1.3 Vinyl Chloride Concentration Corrected For Combustion Products

If incineration is used as a measure to control the vinyl chloride emissions, the stack gas composition is to be measured according to EPS 1-AP-74-1, Method C. Correct the vinyl chloride concentration to 10% oxygen using equation C-1-2.

$$C_{f'} = C_f \frac{10.9}{20.9 - \% O_2} \quad (C-1-2)$$

where:

- $C_{f'}$ - concentration of vinyl chloride corrected for water vapour and combustion products, ppm
- C_f - concentration of vinyl chloride in sample as obtained from equation C-1-1, ppm
- 20.9 - percentage of oxygen in normal air
- 10.9 - percentage of oxygen in normal air, less the 10 percent to which the correction is being made
- % O_2 - percentage of oxygen in vent gases

METHOD C-2 CALCULATION OF EMISSION RATES FROM PROCESS VENTS IN VINYL CHLORIDE AND POLYVINYL CHLORIDE PLANTS

C-2.1 Scope

The calculations are described to compute the vinyl chloride emissions from process vents in vinyl chloride and polyvinyl chloride plants according to the conditions and basis stated in the emission regulations.

C-2.2 Mass Emission Rate

For the calculation of mass emission rates, Method B, EPS 1-AP-74-1 is to be used to measure the volumetric flow rate of the vent gases, Q_s . The mass emission rate of vinyl chloride in the vent gases is to be calculated using equation C-2-1.

$$ER_{VC} = 2.56 \times 10^{-6} C_f Q_s (8.64 \times 10^4) \quad (C-2-1)$$

where:

ER_{VC}	-	mass emission rate of vinyl chloride, kg/day
C_f	-	concentration of vinyl chloride in vent gas sample as obtained from equation C-1-1, ppm
Q_s	-	volumetric flow rate of vent gases, dry and corrected to 25°C and 1 atm, m ³ /s
2.56×10^{-6}	-	conversion factor ppm vinyl chloride to kg/m ³ at 25°C and 1 atm
8.64×10^4	-	conversion factor, m ³ /s to m ³ /day

C-2.3 Mass Emissions per Unit of Production

For the purposes of determining mass emissions per unit of production, the plant production over the shift during which sampling occurred shall be determined from plant records.

The production will then be prorated for the sampling period using equation C-2-2.

$$ER_{VC/pvc} = \frac{ER_{VC}}{P_{pvc}} \quad (C-2-2)$$

where:

- $ER_{vc/pvc}$ - mass emission of vinyl chloride per production of polyvinyl chloride, kg VC per 100 kg PVC
- ER_{vc} - mass emission rate of vinyl chloride as calculated by equation C-2-1, kg/day
- P_{pvc} - production rate of polyvinyl chloride resin, 100 kg PVC/day

METHOD C-3 CALCULATION OF REACTOR OPENING LOSSES FROM POLYVINYL CHLORIDE PLANTS

C-3.1 Scope

The calculation to compute the emissions of vinyl chloride resulting from reactor opening losses is described.

C-3.2 Calculation of Reactor Opening Loss

The emission rate of vinyl chloride resulting from a reactor opening shall be calculated using equation C-3-1.

$$ER_{vc/pvc} = 2.56 \times 10^{-6} \frac{C_b V_r}{W} \quad (C-3-1)$$

where:

- | | | |
|-----------------------|---|---|
| $ER_{vc/pvc}$ | - | mass emission rate of vinyl chloride per production of polyvinyl chloride, kg VC per 100 kg PVC |
| C_b | - | concentration of vinyl chloride in sample, ppm |
| V_r | - | reactor volume, m ³ |
| W | - | total weight of polyvinyl chloride resin produced since last opening, 100 kg |
| 2.56×10^{-6} | - | conversion factor, ppm vinyl chloride to kg/m ³ at 25°C and 1 atm |

METHOD C-4 CALCULATION OF EMISSIONS FROM POLYVINYL CHLORIDE PLANTS DOWNSTREAM FROM THE STRIPPING OPERATIONS

C-4.1 Scope

Calculations are given to determine the vinyl chloride emissions downstream from the stripping operations in polyvinyl chloride plants by measuring the residual vinyl chloride monomer in the product resins or resin slurries, or measuring vinyl chloride in process vents downstream from the stripper, or both.

C-4.2 Calculation of Emissions Based on Resin Samples Only

The emission rate is calculated assuming total evolution of the residual vinyl chloride in the resin or resin slurry during all operations subsequent to stripping. Equation C-4-1 is to be used to calculate the mass emission rate.

$$ER_{vc/pvc} = C_{rvc} \times 10^{-4} \quad (C-4-1)$$

where:

- $ER_{vc/pvc}$ - mass emission rate of vinyl chloride per production of polyvinyl chloride, kg VC per 100 kg PVC
- C_{rvc} - average of the residual vinyl chloride in the three samples on a dry basis, ppm VC by weight
- 10^{-4} - conversion factor, ppm to kg VC per 100 kg PVC

C-4.3 Calculation of Emissions Based on Vent Gas Samples Only

The emissions of vinyl chloride downstream from the stripping operation can be determined by measuring the emissions from every process vent of all operations following the stripper.

The mass emissions of vinyl chloride expressed on the basis of 100 kg of polyvinyl chloride produced ($ER_{vc/pvc}$) are calculated for every vent according to calculation Method C-2.

The total mass emission of vinyl chloride is the sum of the mass emissions from all vents following the stripper.

C-4.4 Calculations of Emissions Based on Both Resin Samples and Vent Gas Samples

The emissions of vinyl chloride downstream from the stripping operation can be determined by measuring the residual vinyl chloride in the product resin after any processing following the stripper, and concurrently measuring the emissions into the atmosphere from all process vents of all operations between the resin sampling point and the stripper.

The mass emissions of vinyl chloride expressed on the basis of 100 kg of polyvinyl chloride produced ($ER_{vc/pvc}$) are calculated for the vents sampled using Method C-2.

The emissions from all operations following the resin sampling point are calculated using the equation given in section C-4.2. If two or more resin streams are sampled, the mass emission rate ($ER_{vc/pvc}$) as calculated for each stream shall be weighed in proportion to the quantity produced as obtained from the plant production records.

The total of the emissions of vinyl chloride downstream from the stripper is obtained by summing the emissions ($ER_{vc/pvc}$) from each vent sampled and adding to this quantity the sum of the weighed emission rates calculated from the residual vinyl chloride of the product resin streams.

BIBLIOGRAPHY

1. B.F. Goodrich Chemical Company, "Residual Vinyl Chloride Monomer Content of Polyvinyl Chloride Resins and Wet Cake Samples", Standard Test Procedure No. 1005-A. (March 29, 1976).
2. Berens, A.R., "The Solubility of Vinyl Chloride in Polyvinyl Chloride", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 47, pp. 97-110, 1975.
3. Berens, A.R., "The Diffusion of Vinyl Chloride in Polyvinyl Chloride", ACS-Division of Polymer Chemistry, Preprints, 15 (2)203, 1974.
4. Berens, A.R., Crider, L.B., Tomanek, C.J., and Whitney, J.M., "Analysis for Vinyl Chloride in PVC Powders by Head-Space Gas Chromatography", *Journal of Applied Polymer Science*, 19:3169, 1975.
5. Lao, R.C., Thomas, R.S. and Monkman, J.L., "Improved Methods for Sampling and Analysis of Vinyl Chloride", *Am. Ind. Hyg. Assoc., J.* 37 (1), 1, 1976.
6. Environmental Protection Agency, "National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Standard for Vinyl Chloride", *Federal Register*, Part II, Vol. 41, No. 205, pp. 46560-46573 (October 21, 1976) and "Standard for Vinyl Chloride; Corrections and Amendment", *Federal Register*, Part II, Vol. 42, No. 109, pp. 29005-29009 (June 7, 1977).

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports concernant les règlements, les codes et les accords décrivent les lignes de conduite législatives et administratives actuelles, appuyées par le Service de la protection de l'environnement.

Le Service compte d'autres séries de rapports: politiques et planification; révision économique et technique; développement technologique; surveillance; exposés et mémoires découlant d'enquêtes publiques; évaluations et effets environnementaux.

Prière d'envoyer toute demande de renseignements ayant trait aux rapports du Service à l'adresse suivante: Service de la protection de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Ottawa, K1A 1C8, Ontario, Canada.

**MÉTHODES UNIFORMES DE RÉFÉRENCE POUR LE CONTRÔLE À LA SOURCE
DES ÉMISSIONS DE CHLORURE DE VINYLE PAR LA FABRICATION
DE CHLORURE DE VINYLE ET DE CHLORURE DE POLYVINYLE**

Direction générale de l'assainissement de l'air
Service de la protection de l'environnement

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-77-1
Juin 1979

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1979

N^o de cat. En42-1/77-1

ISBN 0-662-50399-6

AVANT-PROPOS

Les méthodes présentées dans le rapport EPS 1-AP-74-1 peuvent être utilisées en complément des méthodes d'échantillonnage et d'analyse décrites dans le présent rapport pour mesurer les émissions de chlorure de vinyle des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle.

TABLE DES MATIÈRES

	Page	
AVANT-PROPOS	i	
LISTE DES FIGURES	iv	
INTRODUCTION ET APPLICATION	1	
PARTIE I - ÉCHANTILLONNAGE	3	
Méthode S-1	Échantillonnage des émissions des conduits d'évacuation et des cheminées des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle	5
Méthode S-2	Échantillonnage des pertes qui se produisent lors de l'ouverture des réacteurs de polymérisation	11
Méthode S-3	Échantillonnage des résines et des suspensions résiniques dans les fabriques de chlorure de polyvinyle	15
PARTIE II - ANALYSE	17	
Méthode A-1	Analyse du chlorure de vinyle dans les échantillons gazeux	19
Méthode A-2	Analyse du chlorure de vinyle résiduel dans les résines et suspensions résiniques de chlorure de polyvinyle	27
PARTIE III - CALCULS	37	
Méthode C-1	Calcul de la concentration corrigée de chlorure de vinyle dans les conduits d'évacuation des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle	39
Méthode C-2	Calcul du taux d'émission par les conduits d'évacuation des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle	41
Méthode C-3	Calcul des émissions à l'ouverture des réacteurs de polymérisation	43
Méthode C-4	Calcul des émissions à partir des échantillons de résine et des échantillons des gaz évacués	44
BIBLIOGRAPHIE	46	

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
S-1-1	DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DES ÉMISSIONS DE CHLORURE DE VINYLE	9
S-1-2	ÉCHANTILLONNAGE DES ÉMISSIONS DANS UN CONDUIT D'ÉVACUATION	10
S-2-1	DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DES ÉMISSIONS À L'OUVERTURE D'UN RÉACTEUR	13
S-2-2	ÉCHANTILLONNAGE À L'OUVERTURE D'UN RÉACTEUR	14
S-3-1	ÉCHANTILLONS DE RÉSINE ET DE SUSPENSION RÉSINIQUE	16
A-1-1	DISPOSITIF D'ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON	25
A-1-2	RAPPORT D'ANALYSE	26
A-2-1	RAPPORT D'ANALYSE DU CHLORURE DE VINYL RÉSIDUEL	35

INTRODUCTION ET APPLICATION

Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse décrites dans le présent rapport doivent être utilisées pour mesurer les émissions de chlorure de vinyle des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle.

Conformément aux termes du paragraphe 4(4) du règlement établissant des normes nationales de dégagement pour les fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle, le nombre d'échantillons requis et les méthodes à suivre pour mesurer le chlorure de vinyle dégagé dans l'air ambiant sont les suivants:

1. On vérifiera que les limites établies aux paragraphes 4(1) et 4(3) sont respectées en prélevant trois échantillons distincts des émissions dans le conduit d'évacuation de chaque poste de fabrication. Le prélèvement sera fait selon la méthode S-1 et l'analyse selon la méthode A-1. La concentration de chlorure de vinyle est calculée à l'état sec et non dilué, conformément à la méthode C-1. La moyenne arithmétique de trois concentrations détermine la conformité au règlement.
2. On s'assure que la limite établie à l'alinéa 4(2)a) est respectée en se fondant sur la concentration des émissions d'un nombre limité de réacteurs en service, calculée selon la méthode C-3. Lorsqu'il y a trois réacteurs ou moins dans la fabrique, des échantillons sont prélevés lors de l'ouverture de chaque réacteur, conformément à la méthode S-2. Lorsque le nombre de réacteurs est plus élevé, trois réacteurs doivent être échantillonnés, plus un réacteur de chaque groupe supplémentaire de trois réacteurs. On est dispensé d'échantillonner tous les réacteurs, s'il y en a plus de trois, lorsqu'ils sont soumis aux mêmes modes d'évacuation, de purge et de préparation. Dans le cas contraire, on groupe les réacteurs utilisés dans les mêmes conditions et les directives du présent paragraphe s'appliquent à chaque groupe. Chaque réacteur doit satisfaire à la norme établie.
- 3(i) En ce qui concerne les normes établies aux alinéas 4(2) b) et d), lorsqu'on épure les émissions gazeuses pour réduire leur toxicité, on doit doser le chlorure de vinyle résiduel dans la résine ou la suspension résinique afin de mesurer les émissions totales de ce gaz de vinyle en aval de l'épurateur. Ce dosage est triple et se pratique au cours de trois journées de travail distinctes. Les prélèvements se font selon la méthode S-3, l'analyse selon la méthode A-2, et les calculs des émissions selon la méthode C-4.2.

La moyenne des résultats des trois contrôles détermine le taux d'émission.

- 3(ii) Lorsque l'épuration ne suffit pas à ramener les émissions à un niveau satisfaisant et que d'autres mesures antipollution sont appliquées aux sources d'émissions en aval de l'épurateur, il faut mesurer l'émission de gaz à chacune de ces sources ponctuelles d'émission. Les méthodes S-1 et A-1 d'échantillonnage et d'analyse doivent être employées.

Toutes ces sources ponctuelles d'émission doivent être connues avant les essais, et les émissions doivent, si possible, y être mesurées simultanément. Si cela est impossible, elles seront mesurées au cours de la même journée de travail.

On doit calculer le débit massique des émissions pour 100 kg de production, conformément à la méthode C-4.3, faire la somme des émissions de toutes les sources en aval de l'épurateur et indiquer le total pour chaque essai. Trois essais sont exigés, et c'est la moyenne des trois qui détermine si les normes sont respectées.

4. Pour vérifier si la limite établie à l'alinéa 4(2) c) a été respectée, on calcule les émissions de chlorure de vinyle en aval de l'épurateur par dosage du chlorure de vinyle résiduel dans la résine produite après concassage et calibrage et en mesurant les émissions gazeuses de toutes les sources d'émission entre le dégazage de la résine et l'entreposage du produit.

Les résines sont échantillonnées et analysées selon les méthodes S-3 et A-2, les émissions sont mesurées selon les méthodes S-1 et A-1.

Toutes les sources ponctuelles d'émission où des échantillons doivent être prélevés doivent être connues avant les essais. L'échantillonnage des sources doit être, si possible, simultané. Sinon, il doit être effectué au cours de la même journée de travail. Les échantillons de résine produite doivent être prélevés en même temps que les échantillons de gaz.

Les émissions de chlorure de vinyle sont calculées selon la méthode C-4.4, et le débit total des émissions est indiqué pour chaque essai. Trois essais sont exigés et la moyenne des résultats des trois sert à déterminer si les normes ont été respectées.

1^{re} PARTIE - ÉCHANTILLONNAGE

MÉTHODE S-1 ÉCHANTILLONNAGE DES ÉMISSIONS DES CONDUITS D'ÉVACUATION ET DES CHEMINÉES DES FABRIQUES DE CHLORURES DE VINYLE ET DE POLYVINYLE

S-1.1 Objectif

Cette méthode s'applique à l'échantillonnage des gaz évacués par les cheminées et les conduits d'évacuation des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle.

S-1.2 Appareillage

S-1.2.1 Dispositif d'échantillonnage (Figure S-1-1).

S-1.2.2 Sonde. En acier inoxydable, en Pyrex, en Teflon ou toute autre matière inerte qui n'absorbe pas le chlorure de vinyle. Un tampon en laine de verre est placé sur l'orifice d'admission afin d'empêcher le passage des particules.

S-1.2.3 Raccordement au dispositif d'échantillonnage. La sonde doit être reliée au dispositif d'échantillonnage à l'aide d'un tube court, en Teflon, d'un diamètre convenable.

S-1.2.4 Condenseur. Constitué de deux barboteurs en verre, de dimensions réduites, placés dans un bain de glace. À utiliser au besoin.

S-1.2.5 Rotamètre. Capable de mesurer le débit avec une exactitude de ± 25 ml/mn dans un intervalle de 0 à 0,5 l/mn.

S-1.2.6 Pompe. Portative, à batterie et de conception sécuritaire, pour le remplissage du sac de prélèvement. Doit être munie d'orifices d'aspiration et de refoulement et doit pouvoir débiter au moins 0,20 l/mn.

S-1.2.7 Robinet à pointeau. Pour régler le débit.

S-1.2.8 Raccord rapide. Un mâle et un femelle, en acier inoxydable, avec soupapes de retenue à billes pour relier le sac de prélèvement au dispositif d'échantillonnage et à la boucle de prélèvement de l'échantillon.

S-1.2.9 Sac de prélèvement. En Tedlar ou matière équivalente et d'au moins 12 litres de capacité.

S-1.2.10 Tube de Pitot et manomètre. Un tube de Pitot du type S comportant un manomètre, relié à la sonde de telle sorte que le débit de prélèvement reste proportionnel à la vitesse de l'effluent gazeux. Lorsque cette dernière est inférieure à 3,5 m/s, on peut utiliser un appareil pour la mesure des débits lents.

S-1.3 Méthodes

S-1.3.1 Choix du point d'échantillonnage. Le point d'échantillonnage doit se trouver à au moins deux diamètres en aval et un demi-diamètre en amont de toute cause de turbulence telle que coude, élargissement, rétrécissement, flamme visible. Si le conduit est de section rectangulaire, par convention le diamètre équivaut au double du produit de la longueur par la largeur de la section, divisé par la somme de sa longueur et de sa largeur. Le point d'échantillonnage doit être au centre de la section transversale ou près du point où la vitesse est maximale lorsque le profil de vitesse est atypique.

S-1.3.2 Échantillonnage d'émissions continues. Les émissions sont dites continues si les conduits les rejettent normalement de façon continue lorsque la fabrique est en exploitation et si leur débit ne varie pas de façon importante.

Le profil de vitesse dans la cheminée doit être déterminé avant le prélèvement. S'il faut déterminer le débit massique d'émission du chlorure de vinyle, utiliser la méthode B (EPS 1-AP-74-1) pour mesurer le débit volumétrique des gaz évacués (Q_g).

Lorsque les émissions de chlorure de vinyle sont détruites par incinération, la composition des gaz de la cheminée doit être mesurée selon la méthode C (EPS 1-AP-74-1).

Avant l'échantillonnage, relever les conditions régnant dans le conduit et les conditions ambiantes, conformément aux exigences, et les porter sur la formule reproduite à la figure S-1-2. Répéter ces mesures après l'échantillonnage.

Monter le dispositif d'échantillonnage conformément à la figure S-1-1, en omettant le sac. Si une condensation de l'humidité est à prévoir dans le dispositif d'échantillonnage, insérer le condenseur de la façon indiquée. À la fin du prélèvement, rejeter l'eau accumulée dans le condenseur. S'assurer que le sac est étanche et vide, conformément aux termes de la section S-1.5, avant de l'utiliser. S'assurer que les raccords sont étanches. Placer l'extrémité de la sonde au point d'échantillonnage et mettre la pompe en marche, le robinet à pointeau étant réglé pour un débit d'environ 200 ml/mn. Purger à fond le dispositif d'échantillonnage, arrêter la pompe et installer le sac. Commencer le prélèvement à un débit d'environ 200 ml/mn. Le débit est ajusté toutes les cinq minutes de façon à maintenir constant le rapport entre le débit de prélèvement et la vitesse des gaz dans le conduit.

Le prélèvement doit être continu et se poursuivre pendant au moins une heure. Une fois cette opération terminée, fermer la pompe et détacher le sac.

Toutes les cinq minutes, inscrire les données relatives au prélèvement sur la formule reproduite à la figure S-1-2. Les débits inscrits correspondent aux débits moyens lus pendant la dernière demi-minute précédant l'inscription.

Pour être jugé valable, un échantillon doit satisfaire aux critères suivants:

- a) la vitesse des gaz dans le conduit d'évacuation ne doit jamais s'écarter de plus de 75 p. 100 de la vitesse moyenne au cours de la période de prélèvement;
- b) le débit de prélèvement doit être proportionnel, à 10 p. 100 près, à la vitesse des gaz dans le conduit.

On suppose que la composition, la température et la pression des gaz dans le conduit ne changent pas considérablement au cours du prélèvement.

S-1.3.3 Échantillonnage d'émissions intermittentes. Les émissions sont dites intermittentes si elles sont rejetées par une source qui, normalement, ne fonctionne qu'au besoin, dans la fabrique, et qui par conséquent n'émet des gaz que de façon intermittente. Elles sont normalement associées à des traitements en discontinu où le fonctionnement est cyclique. Sont aussi considérées comme intermittentes les émissions continues dont le débit varie considérablement en une heure et qui par conséquent ne peuvent satisfaire aux critères indiqués en S-1.3.2.

Le dispositif décrit en S-1.3.2 est utilisé pour l'échantillonnage des émissions intermittentes.

Au préalable, mesurer la vitesse des gaz évacués pendant deux ou trois cycles et noter son maximum au cours de tout intervalle de cinq minutes.

L'échantillonnage peut commencer au moment voulu. Son débit doit être proportionnel à la vitesse des gaz dans le conduit, étant entendu qu'un débit d'échantillonnage de 200 ml/mn correspond à la vitesse maximale mesurée des gaz. Aucun échantillon n'est prélevé lorsque le conduit n'émet pas de gaz. La vitesse des gaz dans le conduit est mesurée toutes les deux minutes et demie, et le débit du prélèvement est ajusté de façon que son rapport avec la vitesse d'émission reste constant. Noter les données sur la formule reproduite à la figure S-1-2.

Le prélèvement doit se faire pendant au moins une heure et se poursuivre ensuite jusqu'à ce qu'au moins 6 litres de gaz ont été prélevés d'après le débit mesuré par le rotamètre. Lorsqu'il est impossible de recueillir 6 litres en 4 heures dans les conditions qui viennent d'être décrites, ou lorsque les émissions d'un conduit sont sporadiques ou relativement courtes, consulter l'organisme de réglementation concerné avant toute modification des méthodes.

S-1.4 Conservation et analyse des échantillons

Les sacs d'échantillons ne doivent pas être en contact direct avec la lumière du soleil. L'analyse doit être effectuée moins de 24 heures après le prélèvement, selon la méthode A-1.

S-1.5 Nettoyage du sac de prélèvement et vérification de son étanchéité

Pour nettoyer le sac, le remplir d'air et faire le vide à trois reprises. Pour vérifier son étanchéité, lui raccorder un manomètre à eau et pressuriser le sac à 5-10 cm de H_2O . Il y a fuite lorsqu'après 10 minutes le niveau du manomètre s'est déplacé; cette vérification peut se faire au cours de la troisième phase de nettoyage.

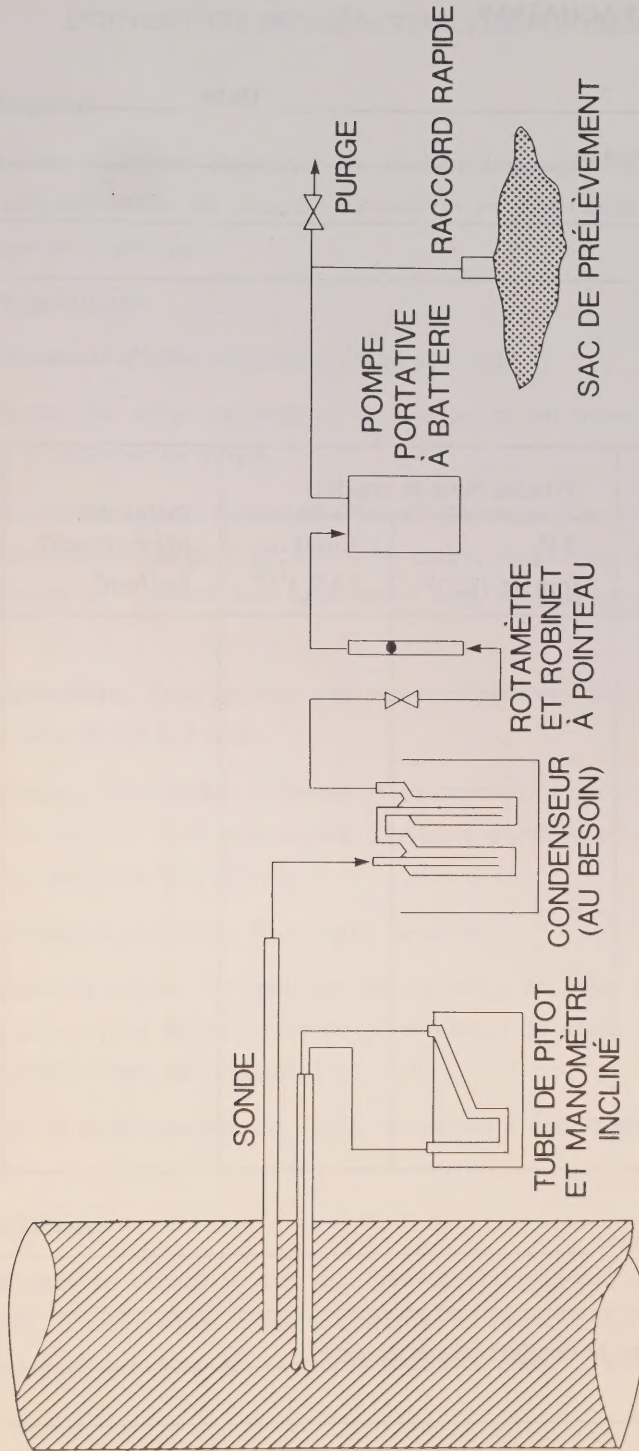


FIGURE S-1-1 DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DES ÉMISSIONS DE CHLORURE DE VINYLE

placée à moins de 30 cm du fond du réacteur, mettre la pompe en marche et purger à fond le dispositif d'échantillonnage à un débit d'au moins 200 ml/mn.

Arrêter la pompe, raccorder le sac et commencer le prélèvement à un débit d'au moins 200 ml/mn.

L'échantillonnage doit durer cinq minutes à chacun des trois emplacements suivants dans le réacteur: à moins de 30 cm du fond, près du centre et près du sommet.

Il est effectué de façon continue pendant tout ce quart d'heure et doit commencer moins de 10 minutes après l'ouverture du réacteur.

Inscrire les données utiles sur la formule reproduite à la figure S-2-2.

S-2.4 Conservation et analyse des échantillons

Les sacs ne doivent pas être en contact direct avec la lumière du soleil. L'analyse doit se faire moins de 24 heures après le prélèvement et conformément à la méthode A-1.

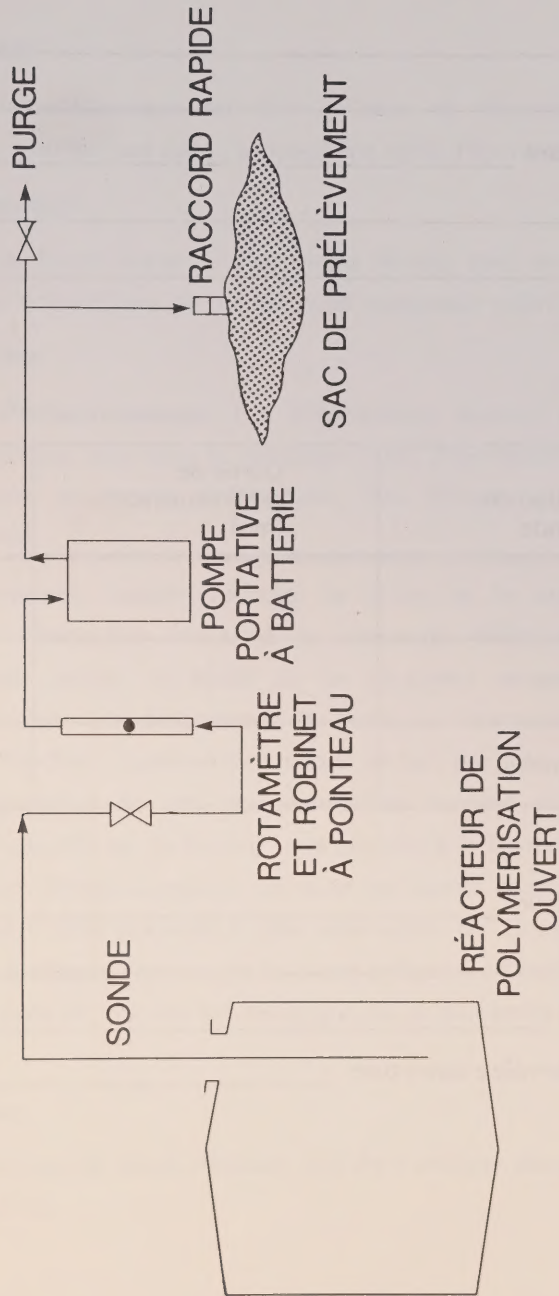


FIGURE S-2-1 DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DES PERTES QUI SE PRODUISENT LORS DE L'OUVERTURE D'UN RÉACTEUR

FIGURE S-2-2

ÉCHANTILLONNAGE DES PERTES LORS DE L'OUVERTURE
D'UN RÉACTEUR

Fabrique _____

Date _____

Date de la dernière ouverture _____

Numéro de l'échantillon _____

Échantillon prélevé par _____

Heure locale	Position de la sonde	Durée de prélèvement (mn)	Débit de prélèvement (ml/mn)
	Fond		
	Centre		
	Sommet		

Heure d'ouverture du réacteur _____

Capacité du réacteur (m^3) _____

Masse du lot de résine (kg) _____

Nombre de lots depuis la dernière ouverture _____

MÉTHODE S-3 ÉCHANTILLONNAGE DES RÉSINES ET DES SUSPENSIONS RÉSINIQUES DANS LES FABRIQUES DE CHLORURE DE POLYVINYLE

S-3.1 Objectif

Cet échantillonnage est fait en vue de déterminer quelles quantités de chlorure de vinyle sont émises dans l'atmosphère après l'épuration.

S-3.2 Appareillage

S-3.2.1 Bocaux. D'une capacité d'au moins 60 ml, avec un couvercle à vis enduit de paraffine, pour les échantillons de résine ou de suspension résinique.

S-3.3 Méthodes

S-3.3.1 Point d'échantillonnage. Les échantillons doivent être prélevés immédiatement après l'épuration, soit dans la conduite entre l'épurateur et l'entrepôt, soit durant l'opération suivante, ou encore directement dans l'épurateur, avant transfert pour les opérations suivantes.

S-3.3.2 Prélèvement. Laisser s'écouler la résine ou la suspension de façon que les vieilles matières résiduelles évacuent le dispositif d'échantillonnage. Une fois le nettoyage terminé, placer un bocal ou un récipient sous le robinet et le remplir entièrement. Boucher immédiatement le bocal ou transvaser l'échantillon dans une éprouvette et la boucher. Lorsque l'épuration se fait par lots, prélever trois échantillons distincts après épuration du lot, leur donner un numéro ou un code et inscrire les renseignements demandés sur la formule représentée à la figure S-3-1.

Lorsque l'échantillonnage est effectué après épuration en continu, les trois échantillons doivent être prélevés à des intervalles de 20 mn. Nettoyer le dispositif d'échantillonnage à chaque reprise, de la façon indiquée. Étiqueter les trois bocaux avec un numéro ou un code et inscrire les renseignements demandés sur la formule représentée à la figure S-3-1.

S-3.4 Analyse

Le chlorure de vinyle résiduel doit être analysé dans les 24 heures qui suivent, selon la méthode A-2.

FIGURE S-3-1 ÉCHANTILLONS DE RÉSINE ET DE SUSPENSION RÉSINIQUE

Fabrique _____

Date _____

Point d'échantillonnage _____

Échantillons prélevés par _____

Numéro du premier échantillon _____

Heure locale _____

Numéro du deuxième échantillon _____

Heure locale _____

Numéro du troisième échantillon _____

Heure locale _____

Type de résine/numéro de lot _____

2^e PARTIE - ANALYSE

MÉTHODE A-1 ANALYSE DU CHLORURE DE VINYLE DANS LES ÉCHANTILLONS GAZEUX

A-1.1 Principe et application

Le chlorure de vinyle prélevé dans un sac de plastique est dosé par chromatographie en phase gazeuse réalisée avec un détecteur à ionisation par flamme.

Cette méthode peut servir à mesurer la concentration de chlorure de vinyle dans les émissions accompagnant la fabrication du chlorure de vinyle et du chlorure de polyvinyle.

A-1.2 Limites de détection et sensibilité

La limite inférieure de détection varie selon le chromatographe et les conditions d'utilisation. Avec un détecteur à ionisation par flamme, elle peut être de 0,5 ng de chlorure de vinyle, et l'intervalle de linéarité va de 0,5 à plus de 1000 ng. Dans les conditions décrites d'analyse et en utilisant une boucle de prélèvement de 1 ml, on peut détecter $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,2 p.p.m.) de chlorure de vinyle.

A-1.3 Précision et reproductibilité

En utilisant une vanne de prélèvement chauffée équipée d'une boucle de 1 ml, il est possible d'obtenir un coefficient de variation inférieur à 2 p. 100 pour les dosages répétés de mélanges étalons de chlorure de vinyle dans de l'azote ou de l'air, dans la gamme de 5 à 1000 p.p.m.

Des essais en laboratoire, à l'aide de mélanges étalons de 20 et de 50 p.p.m. de chlorure de vinyle et des méthodes S-1 et S-2 d'échantillonnage, indiquent que le taux de récupération du chlorure de vinyle par les sacs en Tedlar se situe entre 90 et 99 p. 100.

A-1.4 Interactions

Certains hydrocarbures volatils, des hydrocarbures halogénés et d'autres composés organiques ont des caractéristiques d'élution similaires à celles du chlorure de vinyle et sont également reconnus par le détecteur à ionisation par flamme. Ces composés peuvent gêner le dosage du chlorure de vinyle. L'acétaldéhyde est celui qui est le plus susceptible de se trouver dans les émissions industrielles de chlorure de vinyle. Pour la plupart des sources cependant, il ne devrait pas y avoir d'interaction, et la colonne de chromatographie prescrite peut être utilisée de la façon décrite.

Lorsqu'on a des raisons de croire qu'un autre composé est présent dans l'échantillon et qu'il est indifférenciable du chlorure de vinyle, une deuxième colonne en acier inoxydable mesurant 2,0 m sur 3,2 mm et garnie de SF-96, 20 p. 100, sur Chromosorb P AW 60/80, peut être reliée à la première colonne de Chromosorb 102. Si la résolution du pic de chlorure de vinyle reste insuffisante, une confirmation devrait être faite par spectroscopie de masse ou une autre technique d'analyse sûre.

A-1.5 Appareillage

A-1.5.1 Récupération et analyse de l'échantillon (figure A-1-1)

A-1.5.1.1 Chromatographe en phase gazeuse. Équipé d'un four isotherme à régulation de la température à $\pm 1^{\circ}\text{C}$, d'un détecteur à ionisation par flamme, d'un enregistreur potentiométrique à déroulement continu, d'un intégrateur automatique et d'une vanne de prélèvement de gaz chauffée, à température réglable, munie d'une boucle de prélèvement d'une capacité de 1,0 à 5,0 ml.

A-1.5.1.2 Colonne de chromatographie. En acier inoxydable, de 2,5 m sur 3,2 mm (diamètre extérieur), garnie de Chromosorb 102, 80/100. La conditionner avant de l'utiliser en faisant passer de l'azote de qualité "zéro" à un débit d'environ 10 ml/mn pendant 24 heures à 200°C .

A-1.5.1.3 Régulation des gaz. Le débit des gaz (gaz vecteur et gaz du détecteur) doit être réglable de façon reproductible par régulation de la pression ou du débit et doit être mesuré à l'aide de rotamètres ou d'autres appareils de mesure de débit.

A-1.5.1.4 Manomètre. Couvrant le domaine de -200 à +200 mm de Hg et pouvant mesurer la pression avec une exactitude d'au moins 5 mm de Hg dans la boucle d'injection pendant l'injection de l'échantillon.

A-1.5.1.5 Pompe. Étanche, d'une capacité d'au moins 200 ml/mn, pour aspirer l'échantillon du sac.

A-1.5.1.6 Rotamètre à régulateur de débit. Pour mesurer le débit dans le domaine de 0 à 1,5 l/mn.

A-1.5.1.7 Baromètre. Pour mesurer la pression atmosphérique avec une précision d'au moins 5 mm de Hg.

A-1.6 Réactifs

A-1.6.1 Analyse

A-1.6.1.1 Azote. De qualité "zéro", utilisé comme gaz vecteur.

A-1.6.1.2 Hydrogène. De qualité "zéro", pour l'alimentation du détecteur.

A-1.6.1.3 Air. De qualité "zéro", pour l'alimentation du détecteur.

A-1.6.2 Étalonnage

A-1.6.2.1 Bouteilles de chlorure de vinyle étalon. Utiliser des mélanges étalons vendus en bouteilles. Les concentrations recommandées sont de 10, 50 et 1000 p.p.m. de chlorure de vinyle dans de l'azote UHP. L'étalon de 1000 p.p.m. est requis pour l'analyse des échantillons prélevés à l'ouverture des réacteurs. La filiation des gaz étalons des bouteilles doit remonter au National Bureau of Standards (NBS).

A-1.7.1 Méthodes

A-1.7.1 Récupération de l'échantillon (figure A-1-1)

En utilisant un nouveau bout de tube en Teflon, raccorder le sac à la vanne de prélèvement du chromatographe. Faire le montage selon le schéma de la figure A-1-1 de façon que l'échantillon de gaz passe de la vanne de prélèvement à la pompe, puis à un rotamètre de 0 à 1500 ml/mn et débouche enfin à l'extérieur par l'orifice d'évacuation ou dans un tube renfermant du charbon actif.

A-1.7.2 Analyse. Régler la température de la colonne à 150 °C, celle du détecteur à 275 °C et celle de la boucle de prélèvement à 90 °C. Déterminer le débit optimal de l'hydrogène et de l'air et conserver ces débits durant toute l'utilisation de l'appareil. Régler le débit de l'azote de qualité "zéro" à environ 30 ml/mn, ce qui devrait permettre les séparations chromatographiques requises. Observer périodiquement la ligne de base afin de pouvoir constater que le bruit de fond s'est stabilisé et que la dérive de la ligne a cessé.

Comme les gaz sont compressibles, toutes les analyses effectuées à l'aide d'une vanne de prélèvement doivent être réalisées à une pression connue ou constante. Le moyen le plus simple pour y parvenir consiste à analyser la pression atmosphérique en purgeant le tube et la boucle de prélèvement puis à arrêter l'écoulement de l'échantillon et à permettre à la pression dans la vanne de s'équilibrer à la pression atmosphérique avant d'injecter. Un manomètre de basse pression devrait se greffer à la conduite d'admission de la vanne de prélèvement afin de déterminer le temps requis pour la stabilisation après l'arrêt du passage des gaz dans la vanne. L'injection est effectuée lorsque la pression s'est stabilisée.

Pour analyser l'échantillon de gaz contenu dans un sac, on relie le sac à l'orifice d'admission de la vanne de prélèvement à l'aide d'un nouveau bout de tube Teflon selon le schéma de la figure A-1-1. Tourner la vanne de façon à faire passer le gaz du sac dans la boucle, la pompe, le rotamètre et la vanne de contrôle du débit, puis l'évacuer ou le faire passer par un tube contenant du charbon actif.

Lorsqu'on a prélevé un échantillon suffisant à purger la boucle de prélèvement, bloquer le passage du gaz au niveau de la pompe et laisser la pression dans la boucle se stabiliser à la pression atmosphérique. Tourner la vanne de prélèvement pour injecter l'échantillon.

Noter le temps précis d'injection (la position du style sur le graphique au moment de l'injection), le numéro de l'échantillon, la température dans la boucle de prélèvement et dans la colonne, le débit du gaz vecteur, la vitesse de déroulement du papier et les réglages de l'atténuateur et du gain de l'amplificateur. Noter également la pression barométrique. Sur le graphique, repérer le pic dont le temps de rétention correspond au chlorure de vinyle; en mesurer la surface (A_m) à l'aide de l'intégrateur automatique. Noter A_m et le temps de rétention. Répéter l'injection au moins deux fois ou jusqu'à ce que la surface mesurée de deux pics consécutifs du chlorure de vinyle ne varie pas de plus de 5 p. 100. La moyenne de ces deux surfaces est utilisée pour calculer la concentration du chlorure de vinyle dans l'échantillon.

A-1.8 Étalonnage

A-1.8.1 Étalonnage du chromatographe. L'étalonnage devrait se faire dans les conditions exposées en A-1.7.2. Remplir les sacs en Tedlar de 12 litres des mélanges étalons de gaz et analyser ces gaz conformément aux directives énoncées en A-1.7.2. S'assurer que les sacs ont été bien nettoyés. Faire passer de l'azote "zéro" dans la boucle de prélèvement, équilibrer et injecter un échantillon d'azote "zéro". Noter la température de la boucle de prélèvement et de la colonne, le débit du gaz vecteur, la vitesse de déroulement du papier et les réglages de l'atténuateur et du gain de l'amplificateur. Noter tous les pics ou toutes les réactions du détecteur obtenus en l'absence de chlorure de vinyle. Dans les mêmes conditions instrumentales et en utilisant un montage identique au schéma de la figure A-1-1 et à la description qui en est faite en A-1.7.2, analyser chacun des mélanges étalons de gaz. Repérer le pic de chlorure de vinyle et dans chaque cas noter le temps de rétention, la concentration de chlorure de vinyle injectée, les réglages de l'atténuateur et du gain de l'amplificateur, la vitesse de déroulement du papier, la surface du pic, la température dans la boucle de prélèvement et la colonne, le

débit du gaz vecteur et le volume de la boucle de prélèvement. Noter la pression barométrique à l'intérieur du laboratoire.

Calculer A_c en multipliant le réglage du gain de l'amplificateur par la surface du pic mesurée à l'aide de l'intégrateur. Répéter les mesures jusqu'à ce que, pour deux injections consécutives, la surface mesurée des pics ne s'écarte pas de plus de 5 p. 100. Sur du papier quadrillé, construire la courbe d'étalonnage de la surface des pics en fonction de la concentration de chlorure de vinyle dans les mélanges étalons. Relier les points par une ligne droite. Étalonner l'appareil tous les jours, ou avant et après chaque série d'échantillons, selon ce qui est le plus fréquent.

A-1.9 Calculs

A-1.9.1 Détermination de la surface du pic de l'échantillon. Procéder comme suit:

$$A_c = A_m A_f \quad (A-1-1)$$

où

$$\begin{aligned} A_c &= \text{surface du pic de l'échantillon} \\ A_m &= \text{surface mesurée du pic} \\ A_f &= \text{facteur du gain de l'amplificateur} \end{aligned}$$

A-1.9.2 Concentrations de chlorure de vinyle. À l'aide de la courbe d'étalonnage décrite en A-1.8.1, déterminer la concentration de chlorure de vinyle (C_c) qui correspond à la surface du pic de l'échantillon (A_c). Calculer C_b comme suit:

$$C_b = \frac{C_c P_r T_i}{P_i T_r} \quad (A-1-2)$$

où:

$$\begin{aligned} C_b &= \text{concentration du chlorure de vinyle dans le sac (p.p.m.)} \\ C_c &= \text{concentration indiquée par le chromatographe en phase gazeuse (p.p.m.)} \\ P_r &= \text{pression de référence (pression en laboratoire notée au cours de l'étalonnage, en mm de Hg)} \\ T_i &= \text{température dans la boucle de prélèvement au moment de l'analyse (°K)} \\ P_i &= \text{pression à l'intérieur du laboratoire au moment de l'analyse (mm de Hg)} \\ T_r &= \text{température de référence (température dans la boucle de prélèvement notée au cours de l'étalonnage, en °K)} \end{aligned}$$

A-1.9.3 Rapport d'analyse. Pour chaque échantillon analysé, noter les constantes du chromatographe, les concentrations calculées et les autres données demandées sur la formule reproduite à la figure A-1-2.

Utiliser également cette formule A-1-2 pour le rapport de l'analyse des mélanges étalons.

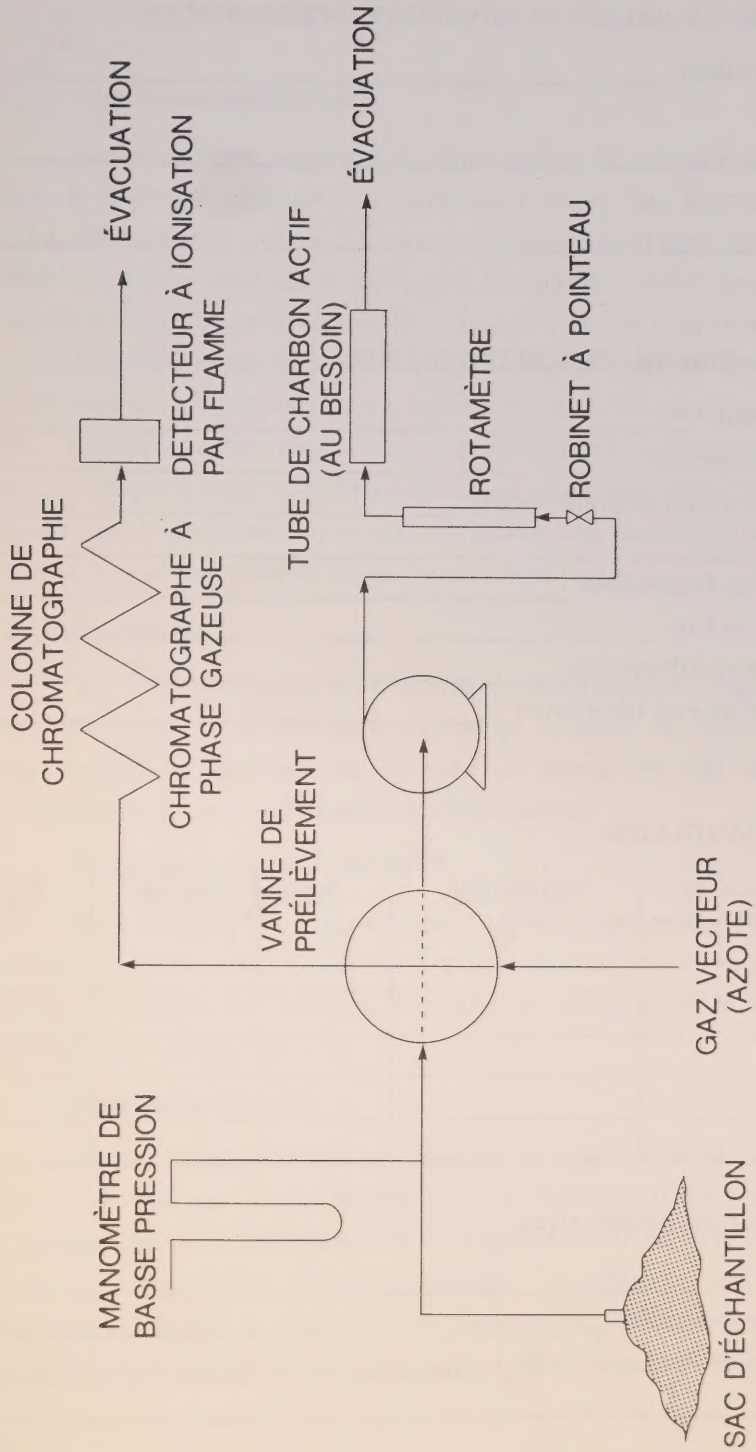


FIGURE A-1-1 DISPOSITIF D'ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON

FIGURE A-1-2 RAPPORT D'ANALYSE

Numéro de l'échantillon _____

Date _____

Heure _____

CONDITIONS D'UTILISATION DU CHROMATOGRAPHE:

Température du four _____

Température du détecteur _____

Température de la vanne de prélèvement _____

Débit de l'azote _____

Pression ou débit de l'hydrogène _____

Pression ou débit de l'air _____

Pression ambiante en laboratoire _____

Température ambiante en laboratoire _____

INJECTIONS DE L'ÉCHANTILLON:

	<u>Temps de rétention</u>	<u>Atténuation (A_f)</u>	<u>Surface mesurée (A_f)</u>	<u>Réponse (A_c)</u>
Injection 1				
Injection 2				
Injection 3				
Injection 4				
Injection 5				

Les deux dernières injections consécutives

Réponse moyenne (A_c) _____Concentration moyenne indiquée (C_c) _____Concentration moyenne de l'échantillon (C_b) _____

Technicien _____

MÉTHODE A-2 ANALYSE DU CHLORURE DE VINYLE RÉSIDUEL DANS LES RÉSINES ET SUSPENSIONS RÉSINIQUES DE CHLORURE DE POLYVINYLE

A-2.1 Principe et application

Cette méthode s'applique à l'atmosphère qui est en équilibre avec le chlorure de vinyle, la résine de chlorure de polyvinyle, l'eau et l'air dans un appareil fermé. En effet, il a été démontré que le chlorure de vinyle résiduel dans une résine de chlorure de polyvinyle s'équilibre assez rapidement dans un appareil fermé lorsque la température de cette résine est maintenue au-dessus de sa température de transition vitreuse.

La présente méthode convient au dosage du chlorure de vinyle résiduel dans les résines de chlorure de polyvinyle, les résines humides, les suspensions et les échantillons de latex. Lorsqu'on a des raisons de croire qu'un autre hydrocarbure ayant un temps de rétention identique à celui du chlorure de vinyle est présent dans l'échantillon, une analyse supplémentaire de confirmation du pic de chlorure de vinyle par une technique d'analyse sûre comme la spectroscopie de masse devrait être réalisée.

A-2.2 Sensibilité

La limite inférieure de détection de la méthode de l'espace de tête peut varier selon les conditions de la chromatographie et le poids de l'échantillon. La présente méthode permet la détection du chlorure de vinyle résiduel dans les résines à des concentrations de 0,5 p.p.m. (en poids de résine sèche).

A-2.3 Précision et reproductibilité

Sept laboratoires ont participé à un essai comparatif interlaboratoire de trois échantillons de résine ayant des concentrations de chlorure de vinyle résiduel de 1,6, 2,1 et 62,6 p.p.m. D'après les résultats, le coefficient de variation de la technique de l'espace de tête serait de 2 à 5 p. 100.

A-2.4 Mesures de sécurité

Ne pas laisser échapper de chlorure de vinyle dans l'air ambiant au cours de la préparation des étalons. Éviter le plus possible l'évacuation des mélanges de chlorure de vinyle et d'air lors de la préparation et de l'utilisation du matériel et expulser les vapeurs à l'extérieur. Ne jamais laisser se dégager du chlorure de vinyle, même à des concentrations infimes, à l'intérieur du laboratoire. Toutes les manipulations de ce produit et de ses mélanges se font sous hotte. Après l'analyse, détendre la pression dans

le flacon avant de l'enlever du plateau de l'appareil. Envoyer les gaz dans un tube renfermant du charbon actif en utilisant à cette fin une seringue hypodermique, ou les libérer sous une hotte afin d'empêcher le dégagement de chlorure de vinyle dans l'air ambiant. Le charbon doit être remplacé avant que le chlorure de vinyle n'émerge du tube.

A-2.5 Appareillage

A-2.5.1 Récupération de l'échantillon

A-2.5.1.1 Flacons d'échantillon. Ensemble de flacons d'échantillon avec membranes de caoutchouc et couvercle en aluminium pour conserver l'échantillon à analyser (article n° 105-0118 de Perkin-Elmer ou l'équivalent).

A-2.5.1.2 Scelleuse de flacon. Pince à sertir manuelle (article n° 105-0106 de Perkin-Elmer ou l'équivalent).

A-2.5.1.3 Balance de précision. Pour peser les flacons sans et avec échantillon, avec une exactitude de ± 1 mg.

A-2.5.1.4 Seringue de 100 μ l. Pour injecter une petite quantité d'eau dans les flacons.

A-2.5.1.5 Pince pour ouvrir les flacons. Manuelle, spéciale (article n° 105-0107 de Perkin-Elmer ou l'équivalent), pour ouvrir sans danger les flacons après analyse de l'espace de tête.

A-2.5.2 Analyse

A-2.5.2.1 Analyseur d'espace de tête. Chromatographe à phase gazeuse, modèle F-42 de Perkin-Elmer (article n° 105-0006) ou l'équivalent, pour le dosage du chlorure de vinyle résiduel dans les échantillons de résine. Doit être au moins équipé des dispositifs suivants: détecteur à flamme unique (ionisation) et amplificateur; réglages à $\pm 0,5$ °C de la température du détecteur et de l'injecteur isothermes; système automatique de prélèvement et d'injection de l'espace de tête; plateau rotatif à thermostat avec un système circulaire permettant de maintenir la température des flacons à au moins 90 °C $\pm 0,5$ °C; régulateurs de la pression du gaz vecteur et des gaz du détecteur; et jauge pour la régulation du débit. Un montage à deux détecteurs à ionisation par flamme et un système de nettoyage des conduits à contre balayage sont des options non essentielles mais hautement souhaitables.

A-2.5.2.2 Colonne de chromatographie. En acier inoxydable, de 3,7 m sur 3,2 mm (d.e.) garnie de 0,2 p. 100 Carbowax 1500 sur Carbowax C HT, 60/80. La conditionner avant de

l'utiliser en faisant passer de l'hydrogène "zéro" à un débit d'environ 10 ml/mn pendant 24 heures à 125 °C.

A-2.5.2.3 Intégrateur ou enregistreur. Au minimum, un enregistreur à un seul style et à plusieurs sensibilités est requis pour enregistrer le signal du détecteur et le codage d'identification d'échantillon. Un intégrateur automatique à impression (modèle Sigma 10 de Perkin-Elmer ou l'équivalent) est beaucoup plus utile et est recommandé.

A-2.6 Réactifs

A-2.6.1 Analyse

A-2.6.1.1 Azote. De qualité "zéro", comme gaz vecteur.

A-2.6.1.2 Hydrogène. De qualité "zéro", pour l'alimentation du détecteur.

A-2.6.1.3 Air. De qualité "zéro", pour l'alimentation du détecteur.

A-2.6.2 Étalonnage

A-2.6.2.1 Bouteilles de chlorure de vinyle étalon. Utiliser les mélanges étalons vendus dans des bouteilles. Les concentrations recommandées sont de 50, 500, 2000 et 4000 p.p.m. de chlorure de vinyle dans de l'azote. La filiation des gaz étalons des bouteilles doit remonter au NBS.

A-2.7 Méthodes

A-2.7.1 Récupération de l'échantillon. Il est recommandé de préparer deux flacons pour chaque échantillon de résine ou de suspension résinique analysé. Le chlorure de vinyle résiduel est dosé dans les deux flacons et on fait la moyenne des deux résultats. S'ils diffèrent de plus de 10 p. 100, l'échantillon doit être analysé de nouveau.

A-2.7.1.1 Résines sèches produites par procédés en suspension, en vrac et en dispersion.

La masse de l'échantillon de résine doit être connue exactement et se situer entre 0,1 et 1,0 g ($\pm 0,001$ g). A cette fin, peser approximativement l'échantillon dans un récipient en aluminium puis le transvaser dans un flacon taré. Peser exactement, et sceller immédiatement le flacon. Inscrire cette donnée utile au calcul de la concentration du monomère résiduel. Dans le cas des échantillons de résine relativement sèche (teneur en eau $< 0,3$ p. 100 en poids), injecter à l'aide d'une seringue 100 μ l d'eau distillée dans le flacon après que celui-ci a été scellé et pesé. Placer ensuite le flacon dans l'analyseur d'espace de tête et conditionner pendant une heure à 90 °C.

A-2.7.1.2 Suspensions de résines homopolymères et copolymères obtenues par les procédés en suspension et en dispersion. Filtrer les échantillons de suspensions d'homopolymère en suspension sous vide au moyen d'un entonnoir de Buchner de façon à obtenir un gâteau de résine humide. La filtration doit être poursuivie tant qu'un filet d'eau sort de l'entonnoir. Une filtration trop poussée pourrait entraîner une perte d'une partie du chlorure de vinyle. Ajouter approximativement 0,2 g d'échantillon dans un flacon taré. Peser exactement et sceller immédiatement le flacon. Inscrive le poids sur la feuille de données. Placer l'échantillon dans l'analyseur d'espace de tête et conditionner pendant une heure à 90 °C.

Ne pas filtrer les échantillons de suspensions d'homopolymère en dispersion ou de copolymère. Bien les mélanger. Transvaser immédiatement dans un flacon taré 0,3 g (approximativement 8 gouttes) de la suspension à l'aide d'un compte-gouttes. Peser exactement et sceller le flacon le plus tôt possible. Noter le poids sur la feuille de données. Le poids total de l'échantillon ne doit pas dépasser 0,50 g. Conditionner pendant 2 heures à 90 °C dans l'analyseur.

La teneur totale en matières solides des suspensions est déterminée après l'analyse de l'espace de tête. Après cette analyse, conserver les flacons et après détente de l'atmosphère sous pression, enlever avec précaution le bouchon et le joint d'étanchéité à l'aide des pinces spéciales et mettre les flacons dans un four maintenu entre 100 et 105 °C pendant 3 heures. Les échantillons doivent être séchés jusqu'à poids constant. La pesée se fait toutes les heures. Le poids de l'échantillon sec est obtenu par soustraction du poids du flacon vide taré.

A-2.7.2 Analyse

A-2.7.2.1 Préparation du chromatographe. Installer la colonne de chromatographie et conditionner pendant toute la nuit à 125°C. Ne pas relier la sortie de la colonne au détecteur pendant le conditionnement.

A-2.7.2.1.1 Réglage des débits. Régler comme suit:

- a) Azote. Le régulateur sur le chromatographe est mis à au moins 3,2 bars. Ceci évite les doubles injections dues au refoulement de l'échantillon.
- b) Air du brûleur. Le régulateur sur le chromatographe est mis au débit recommandé par le fabricant pour obtenir un rendement optimal du détecteur.
- c) Hydrogène. Le régulateur sur le chromatographe est mis au débit recommandé par le fabricant. Optimiser ce débit de façon à obtenir une sensibilité maximale du détecteur sans extinction de la flamme.

Vérifier les débits à l'aide d'un débitmètre à bulle et les prendre en note. Noter également la pression du gaz vecteur.

A-2.7.2.1.2 Réglages de la température. Régler comme suit:

Four (colonne de chromatographie)	80 °C
Tubulure de prélèvement	140 °C
Chambre d'injection	250 °C
Plateau rotatif des échantillons, eau	90 °C, $\pm 0,5$ °C
Détecteur	275 °C

A-2.7.2.1.3 Allumage du détecteur à ionisation par flamme. Suivre les instructions du fabricant.

A-2.7.2.1.4 Équilibrage de l'amplificateur. Se conformer aux instructions du fabricant.

A-2.7.2.2 Programmation du chromatographe. Programmer comme suit:

- a) I - Temps de prélèvement: normalement 2 secondes.
- b) A - Temps d'analyse: normalement 8 minutes.

Certains échantillons renferment des composés à point d'ébullition élevé dont le pic peut se superposer à celui du chlorure de vinyle lors d'analyses ultérieures. Dans de tels cas, le temps d'analyse doit être modifié de façon à éliminer cette cause de gêne. On peut également utiliser un système automatique de contre-balayage qui permet de réduire le temps d'analyse "A", et d'augmenter celui de balayage rapide "BF" indiqué ci-dessous, au besoin.

- c) BF - Temps de balayage rapide: normalement 0,2 minute.
- d) S - Temps de stabilisation: normalement 0,2 minute.

A-2.7.2.3 Préparation du plateau des échantillons. Placer les flacons numérotés selon les positions numérotées correspondantes du plateau et dans l'ordre suivant:

- 1 et 2 - anciens étalons de 2000 p.p.m. pour le conditionnement (nécessaires seulement lorsque l'analyseur n'a pas servi pendant 24 heures)
- 3 - étalon de 50 p.p.m. fraîchement préparé
- 4 - étalon de 500 p.p.m. fraîchement préparé
- 5 - étalon de 2000 p.p.m. fraîchement préparé.

- 6 - étalon de 4000 p.p.m. fraîchement préparé.
- 7 - échantillon n° 7 (il s'agit du premier échantillon de la journée auquel on donne le n° 7 pour correspondre à l'imprimé de l'intégrateur du plateau rotatif).

Lorsque tous les échantillons ont été mis en place, placer la deuxième série d'étalons (50, 500, 2000 et 4000 p.p.m.). Les échantillons de même que les étalons doivent être conditionnés dans le bain à 90 °C pendant au moins une heure (mais pas plus de 5 heures).

A-2.7.2.4 Mise en marche du programme du chromatographe. Lorsque le conditionnement des échantillons et étalons est terminé, mettre le programme d'analyse en marche conformément aux instructions du fabricant. Ces instructions doivent être suivies à la lettre lors de la mise en marche et de l'arrêt du programme afin de ne pas endommager le dispositif de dosage.

A-2.8 Étalonnage

Étalonner l'appareil après chaque période de 8 heures d'utilisation. Tous les jours, avant l'analyse des échantillons, conditionner la colonne en faisant passer deux étalons de 2000 p.p.m. préparés la veille.

A-2.8.1 Préparation des étalons. Remplir les flacons des étalons certifiés de chlorure de vinyle dans de l'azote, fermer rapidement à l'aide de la membrane et sceller avec un couvercle d'aluminium. Utiliser un tube en acier inoxydable pour relier la bouteille au flacon. Ne pas utiliser de tube en caoutchouc et en Tygon. Le tube relié à la bouteille doit être purgé (sous la hotte) pendant plusieurs minutes avant le remplissage des flacons. Après la purge, réduire le débit à environ 500-1000 ml/mn. Tenir le flacon en position renversée, placer le bout du tube dans le flacon près du fond et après une minute le retirer lentement. Placer la membrane sur le flacon le plus tôt possible afin d'éviter l'introduction d'air. Lorsque les flacons sont scellés, injecter 100 µl d'eau distillée.

A-2.8.2 Construction de la courbe d'étalonnage. Préparer deux mélanges étalons à chacune des concentrations suivantes: 50, 500, 2000 et 4000 p.p.m. Analyser exactement comme les échantillons ordinaires dont il est question en A-2.7.2. Construire la courbe de la surface mesurée par l'intégrateur (A_s) pour chaque étalon en fonction de la concentration de chlorure de vinyle (C_c). Relier les points par une ligne droite.

A-2.9 Étalonnages

A-2.9.1 Facteur de réponse. À l'aide de la courbe d'étalonnage décrite en A-2.8.2, choisir la valeur de C_c qui correspond à la valeur de A_s pour chaque échantillon. Calculer le facteur de réponse (R_f) pour chaque échantillon de la façon suivante:

$$R_f = \frac{A_s}{C_c} \quad (\text{A-2-1})$$

A-2.9.2 Concentration résiduelle du chlorure de vinyle. Calculer cette concentration (C_{rvc}) comme suit:

$$C_{rvc} = \frac{A_s P_a}{R_f T_1} \left(\frac{M_v V_g}{m_t R} + K T_2 \right) \quad (\text{A-2-2})$$

où

C_{rvc}	=	concentration massique de chlorure de vinyle dans l'échantillon (p.p.m. par poids)
P_a	=	pression ambiante (mm de Hg)
T_1	=	température ambiante ($^{\circ}\text{K}$)
M_v	=	masse moléculaire du chlorure de vinyle (62,5)
V_g	=	volume de la phase de vapeur (le volume du flacon moins le volume de l'échantillon; en ml)
m_t	=	masse de l'échantillon (g, à l'état sec)
R	=	constante des gaz ($6,236 \times 10^4$)
K	=	constante de la loi d'Henry pour le chlorure de vinyle dans le CPV à 90°C ($K = 6,52 \times 10^{-6}$)
T_2	=	Température d'équilibrage ($^{\circ}\text{K}$)

Lorsque les conditions suivantes sont remplies:

1. $T_1 = 22^{\circ}\text{C}$ (295°K)
2. $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$ (363°K)
3. $P_a = 750$ mm de Hg

$$4. \quad V_g = V_v - \frac{m_t}{1,4} = 23,5 - \frac{m_t}{1,4}$$

où: $V_v =$ volume du flacon en cm^3 (23,5)
 $1,4 =$ densité du chlorure de polyvinyle en g/cm^3

5. L'échantillon contient moins de 0,5 p. 100 d'eau.

L'équation A-2-2 peut être simplifiée comme suit:

$$C_{rvc} = \frac{A_s}{R_f} \left(4,197 \times 10^{-3} + \frac{5,988 \times 10^{-2}}{m_t} \right) \quad (A-2-3)$$

Remarque: Les équations A-2-2 et A-2-3 ne devraient être employées que lorsque le volume total d'échantillon humide est inférieur à 0,5 ml. Un facteur de correction pour l'eau doit être utilisé dans le cas des échantillons plus humides. Ce facteur est négligeable lorsque le volume d'eau est de l'ordre de 1 p. 100 du volume total de l'espace de tête.

A-2.9.3 Rapport d'analyse. Pour chaque échantillon analysé, indiquer les conditions d'utilisation du chromatographe, les concentrations calculées et les autres données utiles sur la formule reproduite à la figure A-2-1. Employer également cette formule pour les résultats d'analyse des mélanges étalons.

FIGURE A-2-1

RAPPORT D'ANALYSE DU CHLORURE DE VINYLE RÉSIDUEL

Numéro de l'échantillon _____ Date de l'analyse _____
 Heure _____

CONDITIONS D'UTILISATION DE L'ANALYSEUR D'ESPACE DE TÊTE

Températures: Four _____ Plateau rotatif à échantillons _____
 Dispositif de dosage _____ Chambre d'injection _____
 Détecteur _____
 Gaz: Pression de l'hydrogène _____ Pression de l'air _____
 Temps du cycle: Prélèvement _____ Balayage rapide _____
 Analyse _____ Stabilisation _____
 Pression ambiante en laboratoire _____ Température ambiante _____

ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON

	<u>Flacon 1</u>	<u>Flacon 2</u>
Tare du flacon:		
Flacon plus échantillon (humide):	_____	_____
Échantillon (humide):		
Flacon plus échantillon sec:	_____	_____
Échantillon (sec):		
Chlorure de vinyle dans		
l'espace de tête (p.p.m.)	_____	_____
Chlorure de vinyle résiduel calculé:	_____	_____
(Équations A-2-2 ou A-2-3)		

TECHNICIEN _____

3^e PARTIE - CALCULS

MÉTHODE C-1 CALCUL DE LA CONCENTRATION CORRIGÉE DE CHLORURE DE VINYLE DANS LES CONDUITS D'ÉVACUATION DES FABRIQUES DE CHLORURES DE VINYLE ET DE POLYVINYLE

C-1.1 Objectif

On décrit les calculs permettant de ramener les concentrations mesurées de chlorure de vinyle aux conditions indiquées dans les normes d'émissions.

C-1.2 Concentrations corrigées de chlorure de vinyle

Ces concentrations doivent être calculées pour l'état sec et non dilué. On élimine le facteur vapeur d'eau de la concentration C_b mesurée d'après la méthode A-1 en utilisant l'équation C-1-1.

$$C_f = \frac{C_b}{(1-B_{wo})} \quad (C-1-1)$$

où:

C_f	-	concentration corrigée (p.p.m.)
C_b	-	concentration mesurée (p.p.m.)
B_{wo}	-	teneur en vapeur d'eau de l'échantillon dans le sac, calculée en supposant que le gaz contenu dans le sac est saturé aux conditions ambiantes au moment du prélèvement. Lorsqu'un condenseur, dans un bain de glace, faisait partie du dispositif d'échantillonnage, on suppose que la température était de 0 °C.

C-1.3 Concentration de chlorure de vinyle corrigée pour tenir compte des produits de combustion

Lorsque l'incinération sert à réduire les émissions de chlorure de vinyle, la composition des gaz dans la cheminée doit être mesurée selon la méthode C décrite dans le rapport EPS 1-AP-74-1. Ramener la concentration de chlorure de vinyle à une teneur de 10 p. 100 en oxygène à l'aide de l'équation C-1-2.

$$C_{f'} = C_f \frac{10,9}{20,9 - \% O_2} \quad (C-1-2)$$

où:

- $C_{f'}$ - concentration de chlorure de vinyle corrigée pour tenir compte de la vapeur d'eau et des produits de combustion (p.p.m.)
- C_f - concentration de chlorure de vinyle dans l'échantillon obtenue à l'aide de l'équation C-1-1 (p.p.m.)
- 20,9 - pourcentage d'oxygène dans l'air normal
- 10,9 - pourcentage d'oxygène dans l'air normal moins les 10 p. 100 pour lesquels la correction est effectuée
- % O_2 - pourcentage d'oxygène dans les gaz des conduits d'évacuation.

MÉTHODE C-2 CALCUL DU TAUX D'ÉMISSION PAR LES CONDUITS D'ÉVACUATION DES FABRIQUES DE CHLORURES DE VINYLE ET DE POLYVINYLE

C-2.1 Objectif

On décrit les calculs des émissions de chlorure de vinyle par les conduits d'évacuation des fabriques de chlorures de vinyle et de polyvinyle, conformément aux conditions et critères établis par règlement.

C-2.2 Débit massique d'émission

Utiliser la méthode B exposée dans le rapport EPS 1-AP-74-1 pour mesurer le débit volumique des gaz évacués (Q_s). Le taux massique d'émission du chlorure de vinyle par les conduits d'évacuation se calcule à l'aide de l'équation suivante:

$$ER_{vc} = 2,56 \times 10^{-6} C_f Q_s (8,64 \times 10^4) \quad (C-2-1)$$

où:

ER_{vc}	-	débit massique d'émission du chlorure de vinyle (kg/j)
C_f	-	concentration de chlorure de vinyle dans l'échantillon des gaz évacués, calculée à l'aide de l'équation C-1-1 (p.p.m.)
Q_s	-	débit volumique des gaz évacués, à l'état sec et ramené à 25°C et 1 atmosphère (m^3/s)
$2,56 \times 10^{-6}$	-	facteur de conversion des p.p.m. de chlorure de vinyle en kg/m^3 à 25°C et 1 atmosphère
$8,64 \times 10^4$	-	facteur de conversion des m^3/s en m^3/j

C-2.3 Émission massique pour 100 kg de polymère

Pour calculer ces émissions, la production de la fabrique au cours de la journée de travail pendant laquelle l'échantillonnage a eu lieu doit être déterminée à partir des registres de la fabrique.

La production pendant la période d'échantillonnage est ensuite déterminée par proportionnalité à l'aide de l'équation C-2-2.

$$ER_{vc/pvc} = \frac{ER_{vc}}{P_{pvc}} \quad (C-2-2)$$

où:

- $ER_{vc/pvc}$ - émissions massiques de chlorure de vinyle pour 100 kg de production de chlorure de polyvinyle (kg de CV pour 100 kg de CPV)
- ER_{vc} - taux massique des émissions de chlorure de vinyle calculé à l'aide de l'équation C-2-1 (kg/j)
- P_{pvc} - rythme de production de la résine de chlorure de polyvinyle (100 kg/j)

MÉTHODE C-3 CALCUL DES ÉMISSIONS À L'OUVERTURE DES RÉACTEURS DE POLYMÉRISATION

C-3.1 Objectif

On décrit le mode de calcul des émissions de chlorure de vinyle à l'ouverture d'un réacteur.

C-3.2 Calcul des dégagements à l'ouverture d'un réacteur

L'émission de chlorure de vinyle à l'ouverture d'un réacteur se calcule à l'aide de l'équation C-3-1.

$$ER_{vc/pvc} = 2,56 \times 10^{-6} \frac{C_b V_r}{W} \quad (C-3-1)$$

où:

- | | | |
|-----------------------|---|--|
| $ER_{vc/pvc}$ | - | taux massique d'émission de chlorure de vinyle pour 100 kg de chlorure de polyvinyle (kg de CV pour 100 kg de CPV) |
| C_b | - | concentration de chlorure de vinyle dans l'échantillon (p.p.m.) |
| V_r | - | volume du réacteur (m^3) |
| W | - | masse totale de résine de chlorure de polyvinyle produite depuis la dernière ouverture (x 100 kg) |
| $2,56 \times 10^{-6}$ | - | facteur de conversion des p.p.m. de chlorure de vinyle en kg/m^3 à 25 °C et 1 atmosphère. |

MÉTHODE C-4 CALCUL DES ÉMISSIONS EN AVAL DE L'ÉPURATEUR

C-4.1 Objectif

On décrit le mode de calcul des émissions de chlorure de vinyle en aval de l'épurateur de chlorure de polyvinyle, à partir de la concentration mesurée du monomère résiduel dans les résines ou suspensions résiniques produites ou de celle du chlorure de vinyle dans les gaz évacués en aval de l'épurateur ou à partir de ces deux concentrations.

C-4.2 Calcul des émissions à partir des échantillons de résine seulement

On calcule l'émission en supposant une volatilisation totale du chlorure de vinyle restant dans la résine ou la suspension résinique au cours des opérations qui suivent l'épuration. Utiliser l'équation C-4-1 pour calculer le taux d'émission.

$$ER_{vc/pvc} = C_{rvc} \times 10^{-4} \quad (C-4-1)$$

où:

- $ER_{vc/pvc}$ - taux d'émission massique du chlorure de vinyle pour 100 kg de chlorure de polyvinyle produit (kg/100 kg)
- C_{rvc} - moyenne de la concentration massique résiduelle de chlorure de vinyle dans les trois échantillons, à l'état sec (p.p.m. par poids)
- 10^{-4} - facteur de conversion des p.p.m. en kg de chlorure de vinyle pour 100 kg de chlorure de polyvinyle

C-4.3 Calcul des émissions seulement à partir des échantillons des gaz des conduits d'évacuation

Les émissions de chlorure de vinyle en aval de l'épurateur peuvent être déterminées par la mesure des émissions provenant de tous les conduits d'évacuation pour les opérations suivant l'épuration.

L'émission massique de chlorure de vinyle pour 100 kg de chlorure de polyvinyle produit ($ER_{vc/pvc}$) se calcule pour chaque conduit d'évacuation conformément à la méthode de calcul C-2.

L'émission totale de chlorure de vinyle est la somme des émissions de tous les conduits d'évacuation en aval de l'épurateur.

C-4.4 Calcul des émissions à partir des échantillons de résine et des échantillons des gaz évacués

Les émissions de chlorure de vinyle en aval de l'épurateur peuvent être déterminées par la mesure du chlorure de vinyle encore présent dans la résine produite après n'importe quelle opération postérieure à l'épuration et par la mesure simultanée des émissions provenant de tous les conduits d'évacuation pour les opérations entre le point d'échantillonnage de la résine et l'épurateur.

L'émission de chlorure de vinyle pour 100 kg de chlorure de polyvinyle produit ($ER_{vc/pvc}$) se calcule pour les conduits d'évacuation échantillonnés selon la méthode C-2.

Les émissions provenant de toutes les opérations en aval du point d'échantillonnage de la résine se calculent à l'aide de l'équation en C-4-2. Lorsque des échantillons ont été prélevés pour plus d'un cycle de production de la résine, le débit d'émission ($ER_{vc/pvc}$) calculé pour chaque cycle doit être pondéré proportionnellement à la production de résine figurant dans les dossiers de la fabrique.

Le total des émissions de chlorure de vinyle en aval de l'épurateur se calcule par sommation des émissions ($ER_{vc/pvc}$) pour tous les conduits d'évacuation échantillonnés plus la somme des taux pondérés d'émission, calculés à partir des concentrations de chlorure de vinyle résiduel dans la résine des divers cycles de production.

BIBLIOGRAPHIE

1. B.F. Goodrich Chemical Company, "Residual Vinyl Chloride Monomer Content of Polyvinyl Chloride Resins and Wet Cake Samples", Standard Test Procedure No. 1005-A. (29 mars 1976).
2. Berens, A.R., "The Solubility of Vinyl Chloride in Polyvinyl Chloride", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 47, pp. 97-110, 1975.
3. Berens, A.R., "The Diffusion of Vinyl Chloride in Polyvinyl Chloride", ACS-Division of Polymer Chemistry, Preprints, 15 (2)203, 1974.
4. Berens, A.R., L.B. Crider, C.J. Tomanek et J.M. Whitney, "Analysis for Vinyl Chloride in PVC Powders by Head-Space Gas Chromatography", *Journal of Applied Polymer Science*, 19:3169, 1975.
5. Lao, R.C., R.S. Thomas et J.L. Monkman, "Improved Methods for Sampling and Analysis of Vinyl Chloride", *Am. Ind. Hyg. Assoc., J.* 37 (1), 1, 1976.
6. Environmental Protection Agency, "National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Standard for Vinyl Chloride", *Federal Register*, Part II, Vol. 41, No. 205, pp. 46560-46573 (21 octobre 1976) et "Standard for Vinyl Chloride; Corrections and Amendment", *Federal Register*, Part II, Vol. 42, No. 109, pp. 29005-29009 (7 juin 1977).



Environnement
Canada

Environment
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Méthodes uniformes de référence pour le contrôle à la source des émissions de chlorure de vinyle par la fabrication de chlorure de vinyle et de chlorure de polyvinyle

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1—AP—77—1

Direction générale de l'assainissement de l'air
Juin 1979